



AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE

PUSA







# BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ERSTES ERGÄNZUNGSWERK  
DIE LITERATUR VON 1910—1919 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER  
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON  
FRIEDRICH RICHTER

SECHSTER BAND  
ALS ERGÄNZUNG DES SECHSTEN BANDES DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the  
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction  
EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS  
ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

BERLIN

LAG VON JULIUS SPRINGER

1931

Mitarbeiter:

GERTRUD BEREND  
JAKOB BIKERMAN  
GERHARD LANGER  
HERMANN MAYER  
RUDOLF OSTERTAG  
FRITZ RADT

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1931 by Julius Springer in Berlin.

Printed in Germany.

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1942, pursuant to law.

## Inhalt.

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen . . . . .	VIII
Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen .	X
Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen . . . . .	XI
Weitere Abkürzungen . . . . .	XIV
Übertragung der griechischen Buchstaben in Ziffern . . . . .	XIV
Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten . . . . .	XV
Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk . . . . .	XV

### Zweite Abteilung.

### Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

#### II. Oxy-Verbindungen.

(Alkohole, Phenole, Phenolalkohole.)

	Seite		Seite
<b>A. Monoxy-Verbindungen.</b>		<b>Oxy-Verbindungen <math>C_{10}H_{18}O</math></b>	
<b>1. Monoxy-Verbindungen <math>C_nH_{2n}O</math> .</b>	<b>3</b>	(z. B. Dihydroeucarveol, Terpinenol, Terpeneole, Dihydrocarveole, Isopulegol, Cyclogeraniol, Fencholenalkohol, Pulegenalkohol, Dekahydronaphthole, Thujylalkohole, Pinenhydrat, Fenchylalkohole, Isofenchylalkohole, Borneol, Isoborneol, Epiborneol, Methylcamphenilol, Camphenhydrat) . . . . .	<b>38</b>
Oxy-Verbindungen $C_4H_8O$ (Cyclobutanol usw.) . . . . .	3	Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{20}O$ . . . . .	55
Oxy-Verbindungen $C_5H_{10}O$ (Cyclopentanol usw.) . . . . .	3	Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{22}O$ usw. . . . .	56
Oxy-Verbindungen $C_6H_{12}O$ (Cyclohexanol usw.) . . . . .	4	<b>3. Monoxy-Verbindungen <math>C_nH_{2n-4}O</math></b>	<b>60</b>
Oxy-Verbindungen $C_7H_{14}O$ (z. B. Hexahydrokresole, Hexahydrobenzylalkohol) . . . . .	8	Acetylenylcyclopentanol $C_7H_{10}O$	60
Oxy-Verbindungen $C_8H_{16}O$ . . . . .	12	Acetylenylcyclohexanol $C_8H_{14}O$	60
Oxy-Verbindungen $C_9H_{18}O$ . . . . .	14	Trimethylcyclohexadienol $C_6H_{10}O$ . . . . .	60
Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O$ (z. B. Tetrahydroeucarveol, Carvomenthole, Menthole, Isomenthole, Neomenthole, Thymomenthol, Thujamenthole, Campholalkohol, Tetrahydroisocampher) . . . . .	18	<b>Oxy-Verbindungen <math>C_{10}H_{18}O</math></b> (z. B. Carveol, Perillaalkohol, Sabinol, Verbenol, Myrtenol, Teresantalol) . . . . .	61
Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{22}O$ . . . . .	32	Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{18}O$ . . . . .	63
Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{24}O$ usw. . . . .	33	Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{20}O$ . . . . .	64
<b>2. Monoxy-Verbindungen <math>C_nH_{2n-2}O</math></b>	<b>35</b>	Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{22}O$ . . . . .	65
Cyclohexenole $C_6H_{10}O$ . . . . .	35	Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{24}O$ . . . . .	66
Oxy-Verbindungen $C_8H_{14}O$ (z. B. Cantharenol) . . . . .	36	Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{26}O$ (z. B. „Sesquiterpenalkohole“) usw. . . . .	66
Oxy-Verbindungen $C_9H_{16}O$ (z. B. Sabinenalkohol, Nopinol, Santenol, Camphenilol, Fenchocamphorole) . . . . .	36		

	Seite		Seite
<b>4. Monoxy-Verbindungen <math>C_n H_{2n-6} O</math></b>	69	<b>5. Monoxy-Verbindungen <math>C_n H_{2n-8} O</math></b>	277
Phenol $C_6 H_6 O$	70	Oxy-Verbindungen $C_6 H_6 O$ (Oxy-styrole)	277
Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxy-Verbindungen (z. B. Anisol, Phenetol, Diphenyläther, Äthylenglykolphenyläther, Glycerinphenyläther)	79	Oxy-Verbindungen $C_9 H_{10} O$ (z. B. Anol, Zimtalkohol, Chavicol, Oxyhydrindene)	279
Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxyoxo-Verbindungen	86	Oxy-Verbindungen $C_{10} H_{12} O$ (z. B. Tetrahydronaphthole)	286
Kuppelungsprodukte aus Phenol und Carbonsäuren (z. B. Essigsäurephenylester, Diphenyl-oxalat, Kohlensäurediphenylester, Phenoxyessigsäure)	87	Oxy-Verbindungen $C_{11} H_{14} O$	293
Kuppelungsprodukte aus Phenol und Aminoalkoholen und Aminocarbonsäuren	91	Oxy-Verbindungen $C_{12} H_{16} O$ usw.	294
Kuppelungsprodukte aus Phenol und Hydrazinoalkoholen	93	<b>6. Monoxy-Verbindungen <math>C_n H_{2n-10} O</math></b>	299
Kuppelungsprodukte aus Phenol und anorganischen Säuren (z. B. Diphenylsulfid, Phenylschwefelsäure, Triphenylphosphit, Triphenylphosphat)	93	p-Oxy-phenylacetylen $C_8 H_6 O$	299
Fluor-Derivate des Phenols	97	Oxy-Verbindungen $C_9 H_8 O$	299
Chlor-Derivate des Phenols	98	Oxy-Verbindungen $C_{10} H_{10} O$	300
Brom-Derivate des Phenols	104	Oxy-Verbindungen $C_{11} H_{12} O$ usw.	301
Jod-Derivate des Phenols	109	<b>7. Monoxy-Verbindungen <math>C_n H_{2n-12} O</math></b>	304
Nitroso- und Nitro-Derivate des Phenols (z. B. Pikrinsäure)	113	$\alpha$ -Naphthol	304
Azidoanisol	142	Funktionelle Derivate des $\alpha$ -Naphthols	306
Thiophenol	142	Substitutionsprodukte des $\alpha$ -Naphthols	308
Funktionelle Derivate des Thiophenols (z. B. Diphenylsulfid, Diphenylsulfoxyd, Diphenylsulfon, Rhodanbenzol, Phenylmercaptoessigsäure, Phenylsulfonessigsäure, Diphenyldisulfid, Diphenyltrisulfid)	143	Schwefelanalogen des $\alpha$ -Naphthols und seine Derivate (ferner entsprechende Tellur-Verbindungen)	309
Substitutionsprodukte des Thiophenols	148	$\beta$ -Naphthol	310
Selenophenol und seine Derivate	164	Funktionelle Derivate des $\beta$ -Naphthols	312
Tellurophenol und seine Derivate	165	Substitutionsprodukte des $\beta$ -Naphthols	315
Oxy-Verbindungen $C_8 H_8 O$	168	Schwefelanalogen des $\beta$ -Naphthols und seine Derivate	316
o-Kresol und seine Derivate	169	Oxy-Verbindungen $C_{11} H_{10} O$	319
m-Kresol und seine Derivate	183	Oxy-Verbindungen $C_{12} H_{12} O$ usw.	321
p-Kresol und seine Derivate	196	<b>8. Monoxy-Verbindungen <math>C_n H_{2n-14} O</math></b>	323
Benzylalkohol und seine Derivate	217	Methylennaphthol $C_{11} H_8 O$	323
Oxy-Verbindungen $C_8 H_{10} O$ (Äthylphenole, Phenyläthylalkohole, Xylenole)	234	Oxy-Verbindungen $C_{12} H_{10} O$ (z. B. Oxydiphenyle)	323
Oxy-Verbindungen $C_9 H_{12} O$ (z. B. Propylphenole, Hydrozimt-alkohol, Isopropylphenole, Pseudocumenol, Mesitol)	248	Oxy-Verbindungen $C_{12} H_{12} O$ (z. B. Benzhydrol)	324
Oxy-Verbindungen $C_{10} H_{14} O$ (z. B. Butylphenol, Carvacrol, Thymol)	257	Oxy-Verbindungen $C_{14} H_{14} O$	329
Oxy-Verbindungen $C_{11} H_{16} O$	268	Oxy-Verbindungen $C_{16} H_{16} O$ usw.	330
Oxy-Verbindungen $C_{12} H_{18} O$	271	<b>9. Monoxy-Verbindungen <math>C_n H_{2n-16} O</math></b>	334
Oxy-Verbindungen $C_{13} H_{20} O$	272	Fluorenalkohol $C_{12} H_{10} O$	334
Oxy-Verbindungen $C_{14} H_{22} O$	273	Oxy-Verbindungen $C_{14} H_{12} O$ (z. B. Oxystilbene)	334
Oxy-Verbindungen $C_{15} H_{24} O$ (z. B. Santalole)	274	Oxy-Verbindungen $C_{16} H_{14} O$ usw.	336
Oxy-Verbindungen $C_{16} H_{26} O$ usw.	276	<b>10. Monoxy-Verbindungen <math>C_n H_{2n-18} O</math></b>	339
		Oxy-Verbindungen $C_{16} H_{10} O$ (z. B. Anthrole, Phenanthrole)	339
		Oxy-Verbindungen $C_{18} H_{12} O$ usw.	341
		<b>11. Monoxy-Verbindungen <math>C_n H_{2n-20} O</math></b>	346
		Oxy-Verbindungen $C_{18} H_{12} O$ usw.	346
		<b>12. Monoxy-Verbindungen <math>C_n H_{2n-22} O</math></b>	348
		Oxy-Verbindungen $C_{17} H_{12} O$ und $C_{18} H_{14} O$	348
		Oxy-Verbindungen $C_{19} H_{16} O$ (z. B. Triphenylcarbinol)	348
		Oxy-Verbindungen $C_{20} H_{18} O$ usw.	354

	Seite
18. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$	357
14. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O$	359
15. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O$	361
16. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O$	364
17. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O$	365
18. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O$	365
19. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O$	366
20. Monoxy-Verbindung $C_nH_{2n-38}O$	367
21. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O$	368
22. Monoxy-Verbindung $C_nH_{2n-42}O$	369
23. Monoxy-Verbindung $C_nH_{2n-44}O$	369
24. Monoxy-Verbindung $C_nH_{2n-46}O$	369

## B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2$	369
Dioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_2$	369
Dioxy-Verbindungen $C_8H_{12}O_2$ (z. B. Cyclohexandiole)	370
Dioxy-Verbindungen $C_7H_{14}O_2$	371
Dioxy-Verbindungen $C_8H_{16}O_2$	371
Dioxy-Verbindungen $C_9H_{18}O_2$	372
Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O_2$ (z. B. m-Menthandiole, p-Menthandiole)	373
Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{22}O_2$ und $C_{12}H_{24}O_2$	376
2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$	376
Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$ (z. B. p-Menthendiole, Camphenglykol)	376
Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{28}O_2$ usw.	377
3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$	378
Brenzcatechin $C_6H_8O_3$	378
Funktionelle Derivate des Brenzcatechins (z. B. Guajacol, Veratrol, Guäthol)	382
Substitutionsprodukte des Brenzcatechins	388
Schwefel- und Telluranaloga des Brenzcatechins und ihre Derivate	396
Resorcin	398
Funktionelle Derivate des Resorcins	401
Substitutionsprodukte des Resorcins	403
Schwefel- und Telluranaloga des Resorcins und ihre Derivate	406
Hydrochinon	413
Funktionelle Derivate des Hydrochinons	415
Substitutionsprodukte des Hydrochinons	417
Schwefel- und Telluranaloga des Hydrochinons und ihre Derivate	419

	Seite
Dioxy-Verbindungen $C_7H_8O_2$ (z. B. Isohomobrenzcatechin, Kresorcin, Toluhydrochinon, Homobrenzcatechin, Orcin, Saligenin, Anisalkohol)	426
Dioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_2$	441
Dioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_2$	447
Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2$	450
Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_2$	453
Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_2$ usw.	453
4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$	457
Dioxy-Verbindungen $C_8H_8O_2$	457
Dioxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$ (z. B. 4-Propenyl-brenzcatechin und 4-Allyl-brenzcatechin nebst Derivaten wie Isoeugenol und Eugenol)	458
Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$ usw.	465
5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$	468
6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$	468
Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$ (Dioxy-naphthaline)	468
Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2$ usw.	483
7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$	484
2-Oxy-1,4-oxy-methylen-naphthalin $C_{11}H_8O_2$	484
Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$ (Diphenole)	484
Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_2$ (Dioxydiphenylmethane)	488
Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$ (z. B. Hydrobenzoin, Isohydrobenzoin)	489
Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_2$	492
Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{18}O_2$ usw.	493
8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$	497
Dioxy-pentanthren $C_{13}H_{10}O_2$	497
Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$ (z. B. Dioxystilbene)	497
Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_2$ usw.	500
9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$	504
Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$ (z. B. Dioxyanthracene, Dioxyphenanthrene)	504
Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$ usw.	506
10. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_2$	509
11. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$	509
Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_2$	509
Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_2$ (Dioxytriphenylmethane)	509
Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{16}O_2$	513
Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{20}O_2$ usw.	515
12. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$	517

<b>13. Dioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-26}O_2$	519
$\beta$ -Dinaphthol	$C_{20}H_{14}O_2$	519
Dioxy-Verbindungen	$C_{21}H_{16}O_2$	
usw.		519
<b>14. Dioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-28}O_2$	520
<b>15. Dioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-30}O_2$	521
<b>16. Dioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-32}O_2$	526
<b>17. Dioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-34}O_2$	528
<b>18. Dioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-36}O_2$	529
<b>19. Dioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-38}O_2$	530
<b>20. Dioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-40}O_2$	531
<b>21. Dioxy-Verbindung</b>	$C_nH_{2n-42}O_2$	532
<b>22. Dioxy-Verbindung</b>	$C_nH_{2n-44}O_2$	532
<b>23. Dioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-46}O_2$	532
<b>24. Dioxy-Verbindung</b>	$C_nH_{2n-50}O_2$	532
<b>25. Dioxy-Verbindung</b>	$C_nH_{2n-54}O_2$	533
<b>26. Dioxy-Verbindung</b>	$C_nH_{2n-66}O_2$	533
<b>27. Dioxy-Verbindung</b>	$C_nH_{2n-78}O_2$	533
<b>C. Trioxy-Verbindungen.</b>		
<b>1. Trioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n}O_3$ (z. B. Cyclohexantriole, Menthantrioie)	533
<b>2. Trioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-2}O_3$	535
<b>3. Trioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-6}O_3$	535
Pyrogallol	$C_6H_6O_3$	535
Funktionelle Derivate des Pyrogallols		539
Substitutionsprodukte des Pyrogallols		540
Oxyhydrochinon nebst funktionellen Derivaten, Substitutionsprodukten und analogen Schwefelverbindungen		541
Phloroglucin		545
Funktionelle Derivate und Substitutionsprodukte des Phloroglucins		547
Schwefelanalogue des Phloroglucins und seine Derivate		548
Trioxy-Verbindungen	$C_9H_8O_3$ (Trioxytoluole, Dioxybenzylalkohole).	548
Trioxy-Verbindungen	$C_9H_{10}O_3$	552
Trioxy-Verbindungen	$C_9H_{12}O_3$	553
Trioxy-Verbindungen	$C_{10}H_{14}O_3$	
usw.		554
<b>4. Trioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-8}O_3$	555
<b>5. Trioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-12}O_3$	557
Trioxy-Verbindungen	$C_{16}H_6O_3$ (Trioxynaphthaline) usw.	557
<b>6. Trioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-14}O_3$	559
<b>7. Trioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-16}O_3$	561
<b>8. Trioxy-Verbindungen</b>	$C_nH_{2n-18}O_3$	562

9. Trioxy-Verbindungen	$C_n H_{2n-20} O_3$	564
10. Trioxy-Verbindungen	$C_n H_{2n-22} O_3$	564
Trioxy-Verbindungen	$C_{15} H_{16} O_3$	564
(Trioxyltriphenylmethane)		
Trioxy-Verbindungen	$C_{20} H_{18} O_3$	566
usw.		
11. Trioxy-Verbindungen	$C_n H_{2n-24} O_3$	567
12. Trioxy-Verbindung	$C_n H_{2n-28} O_3$	568
13. Trioxy-Verbindung	$C_n H_{2n-30} O_3$	568
<b>D. Tetraoxy-Verbindungen.</b>		
1. Tetraoxy-Verbindungen	$C_n H_{2n} O_4$	568
Tetraoxy-Verbindungen	$C_6 H_{12} O_4$	568
(Cyclohexantetrole)		
Tetraoxy-Verbindungen	$C_{10} H_{20} O_4$	569
(Menthantetrol) usw.		
2. Tetraoxy-Verbindungen		
$C_n H_{2n-6} O_4$		570
Tetraoxy-Verbindungen	$C_8 H_6 O_4$	570
(Tetraoxybenzole)		
Tetraoxy-Verbindungen	$C_8 H_{10} O_4$	571
usw.		
3. Tetraoxy-Verbindung	$C_n H_{2n-8} O_4$	572
4. Tetraoxy-Verbindungen		
$C_n H_{2n-12} O_4$		572
Tetraoxy-Verbindungen	$C_{10} H_8 O_4$	572
(Tetraoxynaphthaline)		
5. Tetraoxy-Verbindungen		
$C_n H_{2n-14} O_4$		573
Tetraoxy-Verbindungen	$C_{12} H_{10} O_4$	573
(z. B. Diresorcine, Dibrenz-		
catechin).		
Tetraoxy-Verbindungen	$C_{12} H_{12} O_4$	575
(Tetraoxydiphenylmethane)		
Tetraoxy-Verbindungen	$C_{14} H_{14} O_4$	575
(z. B. Tetraoxydibenzyle).		
Tetraoxy-Verbindungen	$C_{16} H_{18} O_4$	576
usw.		
6. Tetraoxy-Verbindungen		
$C_n H_{2n-16} O_4$		577
7. Tetraoxy-Verbindungen		
$C_n H_{2n-18} O_4$		579
8. Tetraoxy-Verbindung	$C_n H_{2n-20} O_4$	581
9. Tetraoxy-Verbindungen		
$C_n H_{2n-22} O_4$		581
Tetraoxy-Verbindungen	$C_{18} H_{16} O_4$	581
(Tetraoxytriphenylmethane)		
usw.		
10. Tetraoxy-Verbindungen		
$C_n H_{2n-30} O_4$		583
11. Tetraoxy-Verbindung	$C_n H_{2n-32} O_4$	583
12. Tetraoxy-Verbindungen		
$C_n H_{2n-34} O_4$		584

	Seite		Seite
<b>E. Pentaoxy-Verbindungen.</b>		<b>Hexaoxy-Verbindungen <math>C_{13}H_{12}O_6</math></b>	
1. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_5$	584	usw. . . . .	593
Cyclohexanpentole $C_6H_{12}O_5$		4. Hexaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_6$	595
(z. B. Quercit) . . . . .	584	5. Hexaoxy-Verbindungen	
2. Pentaoxy-Verbindungen		$C_nH_{2n-22}O_6$ . . . . .	595
$C_nH_{2n-14}O_5$ . . . . .	585	6. Hexaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_6$	596
3. Pentaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_5$	586	<b>G. Heptaoxy-Verbindungen.</b>	
4. Pentaoxy-Verbindungen		Heptaoxy-Verbindungen $C_{19}H_{18}O_7$ . . .	596
$C_nH_{2n-22}O_5$ . . . . .	587	<b>H. Oktaoxy-Verbindungen.</b>	
<b>F. Hexaoxy-Verbindungen.</b>		1. Oktaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_8$	597
1. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_6$	587	2. Oktaoxy-Verbindungen	
Cyclohexanhexole $C_6H_{12}O_6$		$C_nH_{2n-22}O_8$ . . . . .	597
(z. B. Inosit, Scyllit) . . . .	587	3. Oktaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_8$	597
Mytilit $C_7H_{14}O_6$ . . . . .	592	<b>I. Enneaoxy-Verbindung.</b>	
2. Hexaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-6}O_6$	592	Enneaoxytriphenylmethan	
Hexaoxybenzol $C_6H_6O_6$ . . . .	592	$C_{18}H_{18}O_9$ . . . . .	598
3. Hexaoxy-Verbindungen			
$C_nH_{2n-14}O_6$ . . . . .	592		
Hexaoxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_6$			
(Hexaoxydiphenyle) . . . . .	592		
<b>Alphabetisches Register</b> . . . . .	599		
<b>Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze</b> . . . . .	641		



## Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

Jahr	A.	A. ch.	Am.	Am. Soc.	Ann. Phys.	Ar. Pth.	Ar.	B.	Bio-chem. J.	Bio. Z.	Bl.
1910	372-377	[8] 19-21	43-44	32	[4] 31-33	62-63	248	43		23-29	[4] 17
1911	378-385	22-24	45-46	33	34-36	64-66	249	44		30-37	9
1912	386-394	25-27	47-48	34	37-39	67-70	250	45		38-47	11
1913	395-402	28-30	49-50	35	40-42	71-74	251	46	7	48-57	13
1914	403-408	[9] 1-2		36	43-45	75-77	252	47	8	58-67	15
1915	407-410	3-4		37	46-48	78	253	48	9	68-71	17
1916	411	5-6		38	49-51	79	254	49	10	72-77	19
1917	412-413	7-8		39	52-54	80-81	255	50	11	78-84	21
1918	414-417	9-10		40	55-57	82-83	256	51	12	85-92	23
1919	418-419	11-12		41	58-60	84	257	52	13	93-100	25
1920	420-421	13-14		42	61-63	85-88	258	53	14	101-112	27
1921	422-425	15-16		43	64-66	89-91	259	54	15	113-126	29
1922	426-429	17-18		44	67-69	92-95	260	55	16	127-133	31
1923	430-434	[10] 1-2		45	70-72	96-100	261	56	17	134-143	33
1924	435-440	3-4		46	73-75	101-104	262	57	18	144-154	35
1925	441-445	5-6		47	76-78	105-110	263	58	19	155-166	37
1926	446-450	7-8		48	79-81	111-118	264	59	20	167-179	39
1927	451-459	9-10		49	82-84	119-126	265	60	21	180-191	41
1928	460-467	11-12		50	85-87	127-138	266	61	22	192-203	43
1929	468-476	13-14		51	[5] 1-3	139-146	267	62	23	204-216	45
1930	477-484			52	4-6	147-157	268	63	24	217-228	47

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M. P.C.H.
1910	101-102	33	34	150-151	49	40	64-70		8	8	14	[2] 81-82	31
1911	103-104	34	35	152-153	50	41	71-76		9-10	9	15	83-84	32
1912	105-106	35	36	154-155	51	42	77-82		11-13	10	16	85-86	33
1913	107-108	36	37	156-157	52	43	83-88		14-16	11	17	87-88	34
1914	109-110	37	38	158-159	53	44	89-93		17-19	12	18	89-90	35
1915	111-112	38	39	160-161	54	45	94-96		20-23	13	19	91-92	36
1916	113-114	39	40	162-163	55	46	97-98		24-28	14	20	93-94	37
1917	115-116	40	41	164-165	56	47	99-100		29-32	15	21	95-96	38
1918	117	41	42	166-167	57	48	101-103	1	33-36	16	22	97-98	39

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1919	118-119	42	43	168-169	58	49	104-108	2	37-40	17	23	99	40	60
1920	120-121	43	44	170-171	59	50	109-111	3	41-45	18	24	100	41	61
1921	122-123	44	45	172-173	60	51	112-117	4	46-49	19	25	101-103	42	62
1922	124-125	45	46	174-175	61	52	118-123	5	50-54	20	26	104-105	43	63
1923	126-127	46	47	176-177	62-63	53	124-131	6	55-58	21	27	106	44	64
1924	128-129	47	48	178-179	64-65	54	132-141	7	59-62	22	28	107-108	45	65
1925	130-131	48	49	180-181	66-67	55	142-150	8	63-65	23	29	109-111	46	66
1926	132-133	50	51	182-183	68-69	56	151-161	9	67-71	24	30	112-114	47	67
1927	134-135	50	51	184-185	70-72	57	162-172	10	72-75	25	31	115-117	48	68
1928	136-137	51	52	186-187	73-75	58	173-179	11	76-80	26	32	118-119	49-50	69
1929	138-139	52	53	188-189	76-78	59	180-185	12	81-84	27	33	120-123	51-54	70
1930	140-141	53	54	190-191	79-82	60	186-193	13	85-89	27	34	124-128	55-56	71
Jahr	Ph. Ch.	R.	R. A. L.	Soc.	Z. anorg. Ch.	Z. ang. Ch.	Z. El. Ch.	Z. Kr.	Ж.					
1910	70-74	29	[5] 19	97	65-68	23	16	47	42					
1911	75-77	30	20	99	69-72	24	17	48-49	43					
1912	78-80	31	21	101	73-78	25	18	50	44					
1913	81-85	32	22	103	79-83	26	19	51-52	45					
1914	86-88	33	23	105	84-89	27	20	53	46					
1915	89-90	34	24	107	90-93	28	21	54	47					
1916	91	35	25	109	94-98	29	22		48					
1917		36	26	111	99-101	30	23	55	49					
1918	92	37	27	113	102-104	31	24							
1919	93	38	28	115	105-108	32	25							
1920	94-96	39	29	117	109-114	33	26							
1921	97-99	40	30	119	115-119	34	27							
1922	100-102	41	31	121	120-125	35	28							
1923	103-107	42	32	123	126-131	36	29							
1924	108-113	43	33	125	132-141	37	30							
1925	114-118	44	[6] 1-2	127	142-149	38	31							
1926	119-124	45	3-4	129	150-158	39	32							
1927	125-130	46	5-6	131	159-167	40	33							
1928	131-A 139; B 1	47	7-8	132	168-176	41	34							
1929	A 140-145; B 2-6	48	9-10	133	177-184	42	35							
1930	A 146-151; B 7-10	49	11-12	134	185-194	43	36							

## Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
A.	LIEBIG's Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique)
Am.	American Chemical Journal
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ann. Phys.	Annalen der Physik (WIEN und PLANCK)
Ann. Physique	Annales de Physique
Ar.	Archiv der Pharmazie
Ar. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Chem. N.	Chemical News
Ch. I.	Chemische Industrie
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches
Fr.	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Soc.	Journal of the Chemical Society of London
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

# Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
<i>Act. chem. Fenn.</i>	Acta Chemica Fennica
<i>Akad. Amsterdam Versl.</i>	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
<i>Am. J. Pharm.</i>	American Journal of Pharmacy
<i>Am. J. Physiol.</i>	American Journal of Physiology
<i>Am. J. Sci.</i>	American Journal of Science
<i>An. Españ.</i>	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
<i>Ann. Acad. Sci. Fenn.</i>	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
<i>Ann. Chim. applic.</i>	Annali di Chimica applicata
<i>Ann. scient. Jassy</i>	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
<i>Apoth. Ztg.</i>	Apotheker-Zeitung
<i>Arch. Anat. Physiol.</i> (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
<i>Arch. Farm. sperim.</i>	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
<i>Arch. Hyg.</i>	Archiv für Hygiene
<i>Arch. Sci. phys. nat.</i> Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
<i>Ark. Kem. Min.</i>	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
<i>Ber. Dtsch. pharm. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft
<i>Ber. Heidelberg Akad.</i>	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
<i>Berl. Klin. Wchschr.</i>	Berliner Klinische Wochenschrift
<i>Biochem. J.</i>	Biochemical Journal
<i>Bl. Acad. Belg.</i>	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
<i>Bl. Assoc. Chimistes de</i> <i>Sucr. et Dist.</i>	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie
<i>Bl. Soc. chim. Belg.</i>	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
<i>Bl. Soc. Natural.</i> Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
<i>Boll. chim. farm.</i>	Bollettino chimico farmaceutico
<i>Brennstoffchemie</i>	Brennstoff-Chemie
<i>Bull. Bur. Mines</i>	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
<i>C.</i>	Chemisches Zentralblatt
<i>Carnegie Inst. Publ.</i>	Carnegie Institution of Washington, Publications
<i>C. Bakt. Parasitenk.</i>	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
<i>C. Bioch. Bioph.</i>	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
<i>Chemische Apparatur</i>	Chemische Apparatur
<i>Ch. Rev. Fett- u. Harz-</i> <i>Ind.</i>	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
<i>Chem. met. Eng.</i>	Chemical and Metallurgical Engineering
<i>Chem. Umschau a. d.</i> <i>Geb. d. Fette usw.</i>	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
<i>Chem. Weekbl.</i>	Chemisch Weekblad
<i>Colleg.</i>	Collegium
<i>C. r. Trav. Lab. Carls-</i> <i>berg</i>	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg
<i>Danske Videnskab.</i> <i>Selskab</i>	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
<i>El. Ch. Z.</i>	Elektrochemische Zeitschrift
<i>Färber-Ztg.</i>	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
<i>Farbenztg.</i>	Farben-Zeitung

## XII VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN FÜR WEITERE LITERATUR-QUELLEN

Abkürzung	Titel
<i>Finska Kemistsamfundets Medd.</i>	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
<i>Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.</i>	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
<i>Frdl.</i>	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin)
<i>Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle</i>	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
<i>Gildem.-Hoffm.</i>	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916). 3. Aufl. Bd. I u. II von E. GILDEMEISTER. Miltitz (1928—1929)
<i>Giorn. Farm. Chim. Groth, Ch. Kr.</i>	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
<i>J. Franklin Inst. J. Gasbel.</i>	Journal of the Franklin Institute Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
<i>J.</i>	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
<i>J. ind. eng. Chem.</i>	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
<i>J. Inst. Brewing</i>	Journal of the Institute of Brewing
<i>J. Landw.</i>	Journal für Landwirtschaft
<i>J. Pharmacol. exp. Ther.</i>	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
<i>J. Pharm. Chim.</i>	Journal de Pharmacie et de Chimie
<i>J. Physiology</i>	Journal of Physiology
<i>J. Soc. chem. Ind.</i>	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
<i>J. Washington Acad. Kali</i>	Journal of the Washington Academy of Sciences Kali
<i>Koll. Beih.</i>	Kolloidchemische Beihefte
<i>Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.</i>	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
<i>Midl. Drug. Pharm. Rev.</i>	Midland Druggist and pharmaceutical review
<i>Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg.</i>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
<i>Monit. scient.</i>	Moniteur Scientifique
<i>Münch. med. Wchschr.</i>	Münchener Medizinische Wochenschrift
<i>Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje</i>	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
<i>Naturwiss.</i>	Naturwissenschaften
<i>Öf. Fi.</i>	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar
<i>Öf. Sv.</i>	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar
<i>Öst.-ung. Z. Zucker-Ind.</i>	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
<i>Petroleum</i>	Petroleum
<i>Pflügers Arch. Physiol.</i>	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
<i>Pharm. J.</i>	Pharmaceutical Journal (London)
<i>Pharm. Post</i>	Pharmazeutische Post
<i>Philippine J. Sci.</i>	Philippine Journal of Science
<i>Phil. Mag.</i>	Philosophical Magazine and Journal of Science
<i>Phil. Trans.</i>	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
<i>Phys. Z.</i>	Physikalische Zeitschrift
<i>Pr. chem. Soc.</i>	Proceedings of the Chemical Society (London)
<i>Pr. Imp. Acad. Tokyo</i>	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
<i>Pr. Roy. Irish Acad.</i>	Proceedings of the Royal Irish Academy

# VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN FÜR WEITERE LITERATUR-QUELLEN XIII

Abkürzung	Titel
<i>Pr. Roy. Soc.</i>	Proceedings of the Royal Society (London)
<i>Pr. Roy. Soc. Edinburgh</i>	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
<i>Schimmel &amp; Co. Ber.</i>	Berichte von SCHIMMEL & Co.
<i>Schultz, Tab.</i>	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 6. Aufl. (Berlin 1923)
<i>Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.</i>	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
<i>Skand. Arch. Physiol.</i>	Skandinavisches Archiv für Physiologie
<i>Svensk Kemisk Tidskr.</i>	Svensk Kemisk Tidskrift
<i>Therapeut. Monatsh.</i>	Therapeutische Halb-Monatshefte
<i>Trans. New Zealand Inst.</i>	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
<i>Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.</i>	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
<i>Z. exp. Path. Ther.</i>	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921: Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
<i>Z. ges. Naturw.</i>	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
<i>Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen</i>	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
<i>Z. Nahr.-Genußm.</i>	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
<i>Z. öffentl. Ch.</i>	Zeitschrift für öffentliche Chemie
<i>Z. wiss. Mikr.</i>	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
<i>Z. wiss. Phot.</i>	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
<i>Z. Zuckerind. Böhmen</i>	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der tschechoslowakischen Republik)

## Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	lin.-ang.	= linear-angular
ac.	= alicyolisch	m-	= meta-
äther.	= ätherisch	Min.	= Minute
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
akt.	= aktiv	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
alkal.	= alkalisch	ms-	= meso-
alkoh.	= alkoholisch	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
ang.	= angular	n (in Verbindung mit Namen)	= normal
Anm.	= Anmerkung	o-	= ortho-
ar.	= aromatisch	opt.-akt.	= optisch-aktiv
asymm.	= asymmetrisch	p-	= para-
At.-Gew.	= Atomgewicht	prim.	= primär
Atm.	= Atmosphäre	Prod.	= Produkt
B.	= Bildung	racem.	= racemisch
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik	s.	= siehe
ber.	= berechnet	s. a.	= siehe auch
bezw.	= beziehungsweise	S.	= Seite
ca.	= circa	sek.	= sekundär
D	= Dichte	s. o.	= siehe oben
D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°	spezif.	= spezifisch
Darst.	= Darstellung	Spl.	= Supplement
Dielekt.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	Stde.	= Stunde
E	= Erstarrungspunkt	stdg.	= stündig
Einw.	= Einwirkung	Stdn.	= Stunden
Ergw.	= Ergänzungswerk	s. u.	= siehe unten
F	= Schmelzpunkt	symm.	= symmetrisch
gem.-	= geminus-	Syst. No.	= System-Nummer
Hptw.	= Hauptwerk	Temp.	= Temperatur
inakt.	= inaktiv	tert.	= tertiär
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
konz.	= konzentriert	V.	= Vorkommen
korr.	= korrigiert	verd.	= verdünnt
Kp	= Siedepunkt	vgl. a.	= vergleiche auch
Kp <sub>760</sub>	= Siedepunkt unter 760 mm Druck	vic-	= vicinal-
lin.	= linear	Vol.	= Volumen
		wäBr.	= wäßrig
		Zers.	= Zersetzung
		%	= Prozent
		‰	= prozentig

## Übertragung der griechischen Buchstaben in Ziffern.

$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\zeta$	$\eta$	$\theta$	$\iota$	$\kappa$	$\lambda$	$\mu$	$\nu$	$\xi$	$\omicron$	$\pi$	$\rho$	$\sigma$	$\tau$	$\upsilon$	$\varphi$	$\chi$	$\psi$	$\omega$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

## Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter.
m <sup>2</sup> , cm <sup>2</sup> , mm <sup>2</sup>	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter.
m <sup>3</sup> , cm <sup>3</sup> , mm <sup>3</sup>	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter.
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm.
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm).
l	=	Liter.
h	=	Stunde.
min	=	Minute.
sec	=	Sekunde.
grad	=	Grad.
°	=	Celsiusgrad.
° absol.	=	Grad der absoluten Skala.
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie).
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie).
Atm.	=	760 mm Hg.
dyn	=	gcm/sec <sup>2</sup> .
megadyn	=	10 <sup>6</sup> dyn.
bar	=	dyn/cm <sup>2</sup> .
megabar	=	10 <sup>6</sup> bar.
Å	=	10 <sup>-7</sup> mm.
mμ	=	10 <sup>-6</sup> mm.
μ	=	10 <sup>-3</sup> mm.
Amp.	=	Ampère.
Milliamp.	=	Milliampère.
Amp.-h	=	Ampère-Stunde.
W	=	Watt.
kW	=	Kilowatt.
Wh	=	Wattstunde.
kWh	=	Kilowattstunde.
Coul.	=	Coulomb.
Ω	=	Ohm.
rez. Ohm	=	reziproke Ohm.
V	=	Volt.
Joule	=	Joule.

## Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk.

1. Die in *Klammern gesetzten, kursiv gedruckten Zahlen* hinter den Namen von Verbindungen geben die Seite an, auf der die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

2. Findet man im Text eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, daß die an die Klammer sich unmittelbar anschließenden Angaben nur Ergänzungen zu denselben Sätzen des Hauptwerkes sind, die durch die in der Klammer angeführten Stichworte gekennzeichnet sind.

3. In den *Seitenüberschriften* findet man in *fetter Kursivschrift* diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

4. *Berichtigungen* zum Hauptwerk sind in *Kursivschrift* gesetzt.





**ZWEITE ABTEILUNG**

**ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN**

**(FORTSETZUNG)**



## II. Oxy-Verbindungen.

(Alkohole, Phenole, Phenolalkohole.)

### A. Monooxy-Verbindungen.

#### 1. Monooxy-Verbindungen $C_n H_{2n} O$ .

##### 1. Oxy-Verbindungen $C_4 H_8 O$ .

1. *Cyclobutanol*  $C_4 H_8 O = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot OH$  (S. 4). Zu den Angaben von DEMJANOW, DOJABENKO (B. 40, 2594) vgl. noch DE., DO., Ж. 43, 837; C. 1911 II, 1681. Beim Leiten über Tonerde bei 300–350° entsteht in hoher Ausbeute Erythron (OSTROMYSL-LENSKI, Ж. 47, 1982; C. 1916 II, 307). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platin in essigsaurer Lösung bei 25° anscheinend nicht reduziert (BÖRSEKEN, R. 37, 264). — Das Phenylurethan schmilzt bei 110–111° (DE., DO.).

2. *Oxymethyl-cyclopropan, Cyclopropylcarbinol*  $C_4 H_8 O = \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 4). Zur Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure vgl. a. N. DEMJANOW, I. DEMJANOW, Ж. 46, 43; C. 1914 I, 1998.

Äthyläther, Äthoxymethyl-cyclopropan (?)  $C_6 H_{12} O = C_2 H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2 H_5$  (?). B. Aus Jodmethyl-cyclopropan und alkoh. Kalilauge (MICHELS, C. 1911 I, 67). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 98–101°.

##### 2. Oxy-Verbindungen $C_5 H_{10} O$ .

1. *Cyclopentanol*  $C_5 H_{10} O = \begin{smallmatrix} H_2C-CH_2 \\ H_2C-CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot OH$  (S. 5). B. Durch Hydrierung von Cyclopentanone mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 125°, neben anderen Produkten (GODCHOT, TABOURY, C. r. 152, 882; A. ch. [8] 26, 43). Durch Reduktion von Cyclopentanone in Äther mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin (VAVON, C. r. 155, 286; A. ch. [9] 1, 186). Durch Erhitzen von Cyclobutylcarbinol mit Oxalsäure auf 130–180° entsteht ein Kohlenwasserstoff-Gemisch (s. bei Cyclopenten, Ergw. Bd. V, S. 29), das beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Cyclopentanol liefert (DEMJANOW, Ж. 42, 850; C. 1910 II, 1749). — Kp: 140,6–140,8° (korr.) (v. AUWERS, A. 415, 143).  $D_4^{20}$ : 0,9535 (v. AU.);  $D_4^{25}$ : 0,946 (V.).  $n_D^{20}$ : 1,4539;  $n_D^{25}$ : 1,456;  $n_D^{30}$ : 1,4617;  $n_D^{35}$ : 1,4665 (v. AU.);  $n_D^{40}$ : 1,453 (V.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: ROSANOW, Ж. 47, 598; C. 1916 I, 925. — Liefert beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  Cyclopenten (G., T.). Gibt mit  $CrO_3$  in verd. Schwefelsäure Cyclopentanone (D.). Mit rauchender Jodwasserstoffsäure unterhalb 10° bildet sich Jodcyclopentan (R.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 132° (G., T.).

Acetat  $C_7 H_{12} O_2 = C_2 H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2$ . Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>12</sub>: 52–53°.  $D_4^{20}$ : 0,9522 (GODCHOT, TABOURY, C. r. 152, 882; A. ch. [8] 26, 46).

Allophanat  $C_7 H_{12} O_3 N_2 = C_2 H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Einleiten von Cyansäure-Dämpfen in abgekühltes Cyclopentanol (BÉHAL, Bl. [4] 25, 479). — F: 179,5°. 100 cm<sup>3</sup> Alkohol lösen bei 17° 0,98 g, 100 cm<sup>3</sup> Äther lösen bei 16° 0,32 g.

Nitrit  $C_5 H_{10} O_2 N = C_2 H_5 \cdot O \cdot NO$ . B. Entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von Silbernitrit auf Jodcyclopentan in Äther (ROSANOW, Ж. 47, 600; C. 1916 I, 925). — Kp<sub>75</sub>: 52°; Kp: 110–113°.

2. **1-Methyl-cyclobutanol-(1)**  $C_5H_{10}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. FILIPOW, *Ж.* **46**, 1174; *C.* **1915 I**, 1057; *J. pr.* [2] **93**, 172. — *B.* Entsteht beim Schütteln von „Vinyltrimethylen“ (Ergw. Bd. V, S. 30) mit 66%iger Schwefelsäure (DEM-JANOW, DOJARENKO, *Ж.* **45**, 176; *C.* **1913 I**, 2027; vgl. auch GUSTAVSON, *J. pr.* [2] **54**, 105, 107). — *F.*: ca. —5°;  $Kp_{755}$ : 117,5—118,5°;  $D_4^{20}$ : 0,889;  $n_D^{20}$ : 1,4315 (DE., DO.). — Bei der Oxydation mit 2,6%iger  $KMnO_4$ -Lösung bei Zimmertemperatur bilden sich Cyclobutanon, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure (F.). Mit gesättigter Jodwasserstoffsäure entsteht bei Zimmertemperatur 1-Jod-1-methyl-cyclobutan (DE., DO.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 140° (DE., DO.).

Acetat  $C_7H_{12}O_2 = C_5H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 1-Jod-1-methyl-cyclobutan mit Eisessig und Zinkstaub (DEM-JANOW, DOJARENKO, *Ж.* **45**, 181; *C.* **1913 I**, 2027). —  $Kp$ : 130—132,5°.  $D_4^{20}$ : 0,9351.  $n_D^{20}$ : 1,419.

3. **Oxymethyl-cyclobutan, Cyclobutylcarbinol**  $C_5H_{10}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 5). *B.* Entsteht neben 1,1-Bis-oxymethyl-cyclobutan bei Einw. von Natrium auf Cyclobutan-dicarbonensäure-(1,1)-diäthylester in Alkohol und nachfolgendem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 130—140° (ZELINSKY, UJEDINOW, *Ж.* **45**, 843; *B.* **46**, 1093). —  $Kp_{755}$ : 142—143,5°;  $D_4^{20}$ : 0,9156 (NAMETKIN, RUSHENZWEA, *Ж.* **46**, 1541; *C.* **1915 I**, 1111); Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 754,2 kcal/Mol (SUBOW, *Ж.* **45**, 244; *C.* **1913 I**, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1096).  $n_D^{20}$ : 1,4438 (N., R.). — Wird durch Salpetersäure (D: 1,2) zu Bernsteinsäure oxydiert (N., R.). Gibt mit  $CrO_3$  in verd. Schwefelsäure den Cyclobutancarbonsäureester des Cyclobutylcarbinols und einen Aldehyd, dessen Semicarbazon bei ca. 120° schmilzt (DEM-JANOW, *Ж.* **43**, 840; *C.* **1910 II**, 1749). Liefert mit gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 100° Bromcyclopentan und mit gesättigter Jodwasserstoffsäure bei 100° Jodcyclopentan (D., *B.* **40**, 4960; *Ж.* **42**, 841; *C.* **1910 II**, 1749). Beim Erhitzen mit kristallisierter Oxalsäure auf 130—180° entsteht ein Kohlenwasserstoff-Gemisch (s. bei Cyclopenten, Ergw. Bd. V, S. 29), das beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Cyclopentanol liefert (D.).

4. **[ $\alpha$ -Oxy-äthyl]-cyclopropan, Methyl-cyclopropyl-carbinol**  $C_5H_{10}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH \\ CH \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht bei der Reduktion von Methyl-cyclopropyl-keton mit Natrium und Alkohol (MICHELS, *C.* **1912 I**, 1105; DEM-JANOW, PINEGIN, *Ж.* **46**, 54; *C.* **1914 I**, 1998). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Methyl-cyclopropyl-keton mit Wasserstoff und Nickeloxyd bis auf 300° bei einem Druck zwischen 130 und 180 Atm. (ROSANOW, *Ж.* **48**, 185; *C.* **1923 I**, 1490). Bei der Einw. von  $AgNO_3$  auf salzsaures [ $\alpha$ -Amino-äthyl]-cyclopropan (D., P., *Ж.* **46**, 61; *C.* **1914 I**, 1999). —  $Kp_{755}$ : 122,4—122,9° (D., P.);  $Kp$ : 119—120° (M.).  $D_4^{20}$ : 0,9010 bzw. 0,905;  $D_4^{25}$ : 0,8856 bzw. 0,888 (D., P.);  $D_4^{20}$ : 0,8805 (M.).  $n_D^{20}$ : 1,4285 bzw. 1,431 (D., P.);  $n_D^{25}$ : 1,4246 (M.). Ziemlich löslich in Wasser (M.). — Beim Einleiten von HCl oder HBr unter Kühlung entsteht [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-cyclopropan bzw. [ $\alpha$ -Brom-äthyl]-cyclopropan (M.). Bei Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 0° entsteht 2.x-Dijod-pentan (Ergw. Bd. I, S. 45) und ein Produkt von der Zusammensetzung  $C_5H_8I$  ( $Kp_{35}$ : 68°), das wahrscheinlich ein Gemisch isomerer Verbindungen darstellt (D., P., *Ж.* **46**, 56; *C.* **1914 I**, 1998). — Das Phenylurethan schmilzt bei 70° (D., P.), 67—70° (R.).

### 3. Oxy-Verbindungen $C_6H_{12}O$ .

1. **Cyclohexanol, Hexahydrophenol**  $C_6H_{12}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot OH$  (S. 5). *B.* Durch katalytische Hydrierung von Phenol mit Wasserstoff und Platinschwarz in Eisessig, neben Cyclohexan (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* **45**, 1475). Bei der elektrolytischen Reduktion von Phenol (FICHTER, STOCKER, *B.* **47**, 2015) oder von Brenzcatechin (F., ACKERMANN, *Helv.* **2**, 593) in 2n-Schwefelsäure an platinisierten Platin Kathoden. Beim Erhitzen von Anisol oder Guajacol mit Wasserstoff unter 100 Atmosphären in Gegenwart von NiO auf 220° bis 240° (IPATJEW, LUGOWOJ, *Ж.* **46**, 470; *C.* **1914 II**, 1267). Bei der Reduktion von Cyclohexanon in Äther oder Essigester mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, *C. r.* **155**, 287; *A. ch.* [9] **1**, 187). Bei der Reduktion von Cyclohexanon in essigsaurer oder wäbrig-alkoholischer Lösung mit ca. 1 Mol Wasserstoff bei 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, *B.* **48**, 1496, 1497). Aus Cyclohexanonhydrazon bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd (KISHNER, *Ж.* **43**, 594; *C.* **1911 II**, 363) oder bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol (K., BJELOW, *Ж.* **43**, 578; *C.* **1911 II**, 362).

Bipyramiden (DE FORCRAND, *C. r.* 154, 1330).  $F$ : 22,45° (DE F., *C. r.* 154, 1329), 23,87° (RICHARDS, SHIPLEY, *Am. Soc.* 38, 996).

Dampfdruck: 801,5 761,5 725,5 697,5 655,5 629,5 613,5 587,5 555,5 mm  
Temperatur: 162,6 161 159,6 158,1 156 154,8 154 152,6 150,8°

(DE F., *C. r.* 154, 1770).  $D_4^{20}$ : 0,9624 (fest);  $D_4^{20}$ : 0,9369;  $D_4^{20}$ : 0,9327 (R., SH.);  $D_4^{20}$ : 0,9471 (DE F.);  $D_4^{20}$ : 0,9376 (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREFFMANN, A. 410, 274; vgl. auch NAMETKIN, MOROSOWA, *Ж.* 47, 1608; *C.* 1916 II, 250). Isotherme Kompressibilität des festen Cyclohexanols bei 20,0° zwischen 300 und 500 megabar:  $34,81 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{megadyn}$ ; des flüssigen Cyclohexanols bei 34,16° zwischen 100 und 300 megabar:  $53,96 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{megadyn}$ ; bei 40,0° zwischen 100 und 300 megabar:  $55,58 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{megadyn}$  (R., SH.). Viskosität bei 25°: ca. 0,50 g/cmsec (THOLE, *Soc.* 105, 2011). Oberflächenspannung: HARDY, *Pr. Roy. Soc. [A]* 88, 311. Schmelzwärme: 4,12 cal/g (DE F.). Kryoskopische Konstante: ca. 38,3 (1 Mol Substanz in 1 kg Lösungsmittel) (DE F.). Verdampfungswärme unter 756 mm Druck: 108,1 cal/g (NAGORNOW, ROTINJANZ, *Ph. Ch.* 77, 704).  $n_D^{20}$ : 1,4590;  $n_D^{25}$ : 1,461;  $n_D^{30}$ : 1,4669;  $n_D^{35}$ : 1,4715 (v. AU., H., T.; vgl. auch N., M.). Dielektr.-Konst. bei 25°: 15 (R., SH., *Am. Soc.* 41, 2011). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.*, No. 4 [1910], S. 66. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 7, 20; A. ch. [8] 19, 40. — 100 g Cyclohexanol lösen bei 11° 11,27 g Wasser, 100 g Wasser lösen bei 11° 5,67 g Cyclohexanol (DE F., *C. r.* 154, 1330). Löslichkeit in wäßr. Lösungen verschiedener organischer Salze: NEUBERG, *Bio. Z.* 76, 123, 127, 129, 137, 151. Thermische Analyse des Systems mit Wasser (Eutektikum bei -57,4° und 4,73 Gew.-% Wasser): DE F., *C. r.* 155, 119. Oberflächenspannung an der Grenze gegen Wasser: HARDY, *Pr. Roy. Soc. [A]* 88, 311. Lösungswärme in Wasser: DE F., *C. r.* 154, 1769.

Beim Leiten von Cyclohexanol durch ein schwach rotglühendes Quarzrohr entsteht Erythron (BAYER & Co., D. R. P. 262884; *C.* 1913 II, 728; *Frdl.* 11, 821). Beim Eintropfen in ein auf ca. 600° erhitztes Eisenrohr entstehen Erythron, Cyclohexen und Cyclohexanon (B. & Co., D. R. P. 241895; *C.* 1912 I, 176; *Frdl.* 10, 1032). Bei der Belichtung mit Sonnenlicht in Gegenwart von Benzophenon entstehen Benzpinakon und Cyclohexanon (BÖESEKEN, COHEN, *C.* 1917 I, 319). Cyclohexanol gibt bei der elektrolytischen Oxydation in Sodalösung an Platinanoden Cyclohexanon und wenig Maleinsäure (FICHTER, STÖCKER, *B.* 47, 2016); dieselben Produkte entstehen auch bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung an  $\text{PbO}_2$ -Anoden (F., ACKERMANN, *Helv.* 2, 594). Beim Leiten von Cyclohexanol und Wasserstoff über Nickel bei 350–360° entsteht Phenol (SABATIER, GAUDION, *C. r.* 166, 671). Gibt bei der Einw. von Brom in  $\text{CCl}_4$ -Lösung Tetrabromcyclohexanon und anscheinend 1,2-Dibromcyclohexanon, in siedender essigsaurer Lösung vorwiegend 2,4,6-Tribromphenol (BODROUX, TABOUREY, *C. r.* 154, 1510; *Bl.* [4] 11, 663). Bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$  ohne Lösungsmittel entstehen Hexabrombenzol, anscheinend Tetrabromdicyclohexyläther (S. 6) und andere Produkte (B., T., *C. r.* 153, 349; *Bl.* [4] 11, 394). Bildet mit Ammoniak beim Leiten über  $\text{ThO}_2$  bei 290–320° Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 153, 1206; *M., Ch. Z.* 34, 1202). Gibt beim Erhitzen mit festem KOH im Rohr auf 230° flüssiges 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2), 1-[2-Cyclohexyl-cyclohexyl]-cyclohexanol-(2) (?), eine Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (Syst. No. 893) und wenig n-Capronsäure (GUERRET, *C. r.* 155, 1157). Beim Erhitzen mit Isopropylalkohol und festem KOH im Rohr auf 220° entstehen Methylhexahydrobenzyl-carbinol und andere Produkte (GUE., *C. r.* 164, 953; *Bl.* [4] 23, 72), beim Erhitzen mit Methyläthylcarbinol und festem KOH auf 210–220° entsteht hauptsächlich Äthylhexahydrobenzyl-carbinol (GUE., *C. r.* 165, 559; *Bl.* [4] 23, 78). Über die Bildung von Cyclohexen bei der Einw. wasserabspaltender Mittel auf Cyclohexanol s. bei Cyclohexen (Ergw. Bd. V, S. 31). Beim Erhitzen mit  $\text{KHSO}_4$  entsteht neben Cyclohexen (BRUNEL, *Bl.* [3] 33, 270) etwas Dicyclohexyläther (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* 45, 1466). Bei der Destillation mit 1–3 Mol Oxalsäure entsteht vorwiegend Cyclohexen (JURY, *Bl.* [4] 17, 174; vgl. ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* 34, 3252), mit 0,25 Mol Oxalsäure vorwiegend Oxalsäuredicyclohexylester (J.; vgl. W., H.). Beim Erwärmen mit Benzoesäure oder Toluylsäure und wenig konz. Schwefelsäure auf ca. 100° entsteht ausschließlich Cyclohexen, mit Ameisensäure und ihren Homologen oder mit Phenyllessigsäure oder  $\beta$ -Phenyl-propionsäure entstehen unter den gleichen Bedingungen fast ausschließlich die entsprechenden Ester (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 155, 170, 1013, 1254; A. ch. [9] 18, 180, 185). Beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure, namentlich in Gegenwart geringer Mengen Phenol, bildet sich Cyclohexen, beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure und größeren Mengen Phenol entstehen Cyclohexen und p-Cyclohexylphenol (WUYTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 26 [1912], 306). — Gibt mit trockenem Calciumchlorid eine feste Verbindung (WALLACH, A. 361, 112 Anm. 1). — Das Phenylurethan des Cyclohexanols schmilzt bei 82° (NAMETKIN, MOROSOWA, *Ж.* 47, 1608; *C.* 1916 II, 250).

**Methylcyclohexyläther**  $C_7H_{14}O = C_6H_{11} \cdot O \cdot CH_3$  (S. 6). B. Bei der Reduktion von Anisol, Resorcindimethyläther oder Hydrochinondimethyläther mit Wasserstoff unter 100 Atm. in Gegenwart von NiO bei 240° (IPATJEW, LUGOWOJ, *Ж.* 46, 473; C. 1914 II, 1267<sup>1</sup>).

**Allylcyclohexyläther**  $C_9H_{16}O = C_6H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Aus der Natriumverbindung des Cyclohexanols beim Kochen mit Allylbromid in Benzol (CLAISEN, A. 418, 97). — Sehr unangenehm riechendes Öl.  $Kp_{760}$ : 169—172°.  $D_4^{20}$ : 0,8960.

**Dicyclohexyläther**  $C_{12}H_{22}O = C_6H_{11} \cdot O \cdot C_6H_{11}$  (S. 6). B. Als Nebenprodukt beim Erhitzen von Cyclohexanol mit  $KHSO_4$  (WILLSTÄTTER, HATT, B. 45, 1466). —  $Kp_{712}$ : 239° bis 240°;  $Kp_5$ : 97—98,5°.

**Formaldehyd-dicyclohexylacetal**  $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{11}$ . B. Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Cyclohexanol in überschüssiger Formaldehydlösung (MURAT, CATHALA, C. 1912 II, 1822). — Fruchtartig riechende, lichtempfindliche Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 279—280°.  $D_4^{20}$ : 0,9716.  $n_D^{20}$ : 1,470. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. — Gibt beim Leiten über  $ThO_2$  bei 400—450° Wasser, Wasserstoff, Äthylen, Benzol, Cyclohexen und Cyclohexanon. Beständig gegen  $HNO_3$ . Wird durch Salpeterschwefelsäure zu Adipinsäure oxydiert.

**Cyclohexylformiat**  $C_7H_{12}O_2 = C_6H_{11} \cdot O \cdot CHO$  (S. 6). B. Aus Cyclohexanol und 2 Mol 98,5%iger Ameisensäure bei Zusatz von 3—4 Vol.-% Schwefelsäure in der Kälte (SENDERENS, ABOULENC, C. r. 155, 169, 1013; A. ch. [9] 18, 177, 180). —  $Kp_{760-752}$ : 162,5° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,0057 (S., A.). — Narkotische Wirkung: LEHMANN, C. 1913 II, 605.

**Cyclohexylacetat**  $C_8H_{14}O_2 = C_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 7). B. Aus Cyclohexanol und 2 Mol Essigsäure in Gegenwart von 3—4 Vol.-% Schwefelsäure bei 100—110° (SENDERENS, ABOULENC, C. r. 155, 170, 1013; A. ch. [9] 18, 180). Beim Kochen von Cyclohexylmercaptan mit überschüssigem Eisessig (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 7, 289). —  $Kp_{760}$ : 174° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,9854 (S., A.). — Narkotische Wirkung: LEHMANN, C. 1913 II, 605.

**Cyclohexylpropionat**  $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Cyclohexanol und 2 Mol Propionsäure in Gegenwart von 3—4 Vol.-% Schwefelsäure bei 100—110° (SENDERENS, ABOULENC, C. r. 155, 170, 1013; A. ch. [9] 18, 180). —  $Kp_{760}$ : 193° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9718.

**Cyclohexylbutyrat**  $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Cyclohexanol und 2 Mol Buttersäure in Gegenwart von 3—4 Vol.-% Schwefelsäure bei 100—110° (SENDERENS, ABOULENC, C. r. 155, 170, 1013; A. ch. [9] 18, 180). —  $Kp_{760}$ : 212° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9572.

**Cyclohexylisobutyrat**  $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Cyclohexanol und 2 Mol Isobuttersäure in Gegenwart von 3—4 Vol.-% Schwefelsäure bei 100—110° (SENDERENS, ABOULENC, C. r. 155, 170, 1013; A. ch. [9] 18, 180). —  $Kp_{760}$ : 204° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9489.

**Cyclohexylisovalerianat**  $C_{11}H_{20}O_2 = C_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Cyclohexanol und 2 Mol Isovaleriansäure in Gegenwart von 3—4 Vol.-% Schwefelsäure bei 100° bis 110° (SENDERENS, ABOULENC, C. r. 155, 170, 1013; A. ch. [9] 18, 180). —  $Kp_{760}$ : 223° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9425.

**Oxalsäuredicyclohexylester**  $C_{14}H_{22}O_4 = C_6H_{11} \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ . B. Beim Kochen von 1 Mol Cyclohexanol mit  $\frac{1}{4}$  Mol wasserfreier Oxalsäure (JÜÉRY, Bl. [4] 17, 174; vgl. WILLSTÄTTER, HATT, B. 45, 1466). — Krystalle (aus Methanol). F: 45° (J.), 42° (W., H.).  $Kp_{75}$ : 190—191° (J.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (W., H.).

**Allophansäurecyclohexylester**  $C_8H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ . B. Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Cyclohexanol in der Kälte (BÉHAL, Bl. [4] 25, 475, 479). — F: 179°. 0,834 g lösen sich bei 21° in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol; 0,247 g lösen sich bei 19° in 100 cm<sup>3</sup> Äther.

**Tetrabromdicyclohexyläther**  $C_{12}H_{18}OBr_4$ (?). B. Entsteht in geringer Menge beim Eintropfen von Cyclohexanol in Brom bei Gegenwart von  $AlBr_3$  (BODROUX, TABOURY, Bl. [4] 11, 394). — Riecht anisartig. Prismen (aus Alkohol). F: 110°. Flüchtigt mit Wasserdampf.

**„cis“-2-Jod-cyclohexanol-(1)**  $C_6H_{11}OI = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CHI} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{OH}$  (S. 7). Bei der Einw. von konzentrierter wäßriger  $AgNO_3$ -Lösung entsteht Formyl-cyclopentan (TIFFENEAU, C. r. 159, 772; Priv. Mitt.).

**Cyclohexanthiol, Cyclohexylmercaptan, Hexahydrothiophenol**  $C_6H_{11}S = C_6H_{11} \cdot SH$  (S. 8). B. Entsteht beim Leiten eines Gemisches aus Cyclohexanol und  $H_2S$  über  $ThO_2$  bei 300—360° (SABATIER, MAILHE, C. r. 150, 1220). Die aus Cyclohexylmagnesiumchlorid

<sup>1</sup>) Physikalische Konstanten s. nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] bei WASSER, SOMMER, LANDWEER, GAZA, *Helv.* 12, 431.

und fein verteiltem Schwefel erhaltene Verbindung wird mit angesäuertem Wasser zersetzt (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 288). — Kp: 155° (S., M.). D<sup>20</sup>: 0,9905; D<sup>30</sup>: 0,9782; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,481 (M., M.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Cyclohexan, unlöslich in Wasser (M., M.). — Beim Leiten über CdS oberhalb 300° entsteht hauptsächlich Cyclohexen (S., M., *C. r.* 150, 1572). Die Natriumverbindung gibt bei der Einw. von alkoh. Jodlösung Dicyclohexyldisulfid (M., M.). Bei der Einw. von Phosphorsäure, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder Kupferpulver entsteht Cyclohexen (M., M.). Beim Kochen mit überschüssigem Eisessig entsteht Cyclohexylacetat (M., M.). — Cu(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>S)<sub>2</sub>. Gelb (M., M.). — Weitere Salze: M., M.

Dicyclohexyldisulfid C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·S·S·C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>. B. Aus der Natriumverbindung des Cyclohexylmercaptans und alkoh. Jodlösung (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 290). — Kp: 288°.

Cyclohexanselenol, Hexahydroselenophenol C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Se = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·SeH. B. Die aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und fein verteiltem Selen auf dem Wasserbade erhaltene Verbindung wird mit angesäuertem Wasser zersetzt (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 290). — Kp: 170° bis 172° (Zers.). D<sup>20</sup>: 1,1223. Gibt mit Metallsalzen Niederschläge.

2. **1-Methyl-cyclopentanol-(1)** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O =  $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$  (S. 8). Zur Bildung aus Cyclopentanon und CH<sub>3</sub>·MgI vgl. TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 45, 185; *C.* 1913 I, 2028. — Kp<sub>1</sub>: 51–53° (MEERWEIN, *A.* 405, 171). Liefert beim Einleiten von HCl 1-Chlor-1-methyl-cyclopentan (TSCH.; M.).

3. **1-Methyl-cyclopentanol-(2)** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O =  $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH}) \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}\cdot\text{CH}_3$  (S. 8). B. Aus 1-Methyl-cyclopentanon-(2) bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 150° (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] 13, 597). — Kp: 146–147°. D<sup>16</sup>: 0,9238. n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4466. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Das Phenylurethan schmilzt bei 84°.

4. **1-Methyl-cyclopentanol-(3)** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O =  $\begin{matrix} \text{HO}\cdot\text{HC}\cdot\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}\cdot\text{CH}_3$  (S. 9). B. Aus inakt. 1-Methyl-cyclopentanon-(3) bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 150° (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] 13, 592). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 148–149°; D<sup>16</sup>: 0,9158; n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4487 (G., T.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Wasser (G., T.). — Liefert bei der pyrogenen Zersetzung Erythron (BAYER & Co., D. R. P. 262553; *C.* 1913 II, 632; *Frdl.* 11, 822). Gibt ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 82° (G., T.).

5. **1-Methyl-cyclopentanol-(2 oder 3)** oder Gemisch beider C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>·OH. B. Aus 1-Methyl-cyclopentandion-(2.3)<sup>1)</sup> bei der Reduktion mit Natriumamalgame in NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (MEYERFELD, *Ch. Z.* 36, 551). — Kp: 146°. — Gibt beim Erhitzen mit Oxalsäure oder ZnCl<sub>2</sub> einen Kohlenwasserstoff C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (Ergw. Bd. V, S. 33). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat [fruchtartig riechende Flüssigkeit; Kp: ca. 155°; kaum löslich in Wasser].

6. **Oxymethyl-cyclopentan, Cyclopentylcarbinol** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O =  $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  (S. 9). Kp<sub>761</sub>: 161,5–162°; D<sup>20</sup>: 0,9275; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4579 (NAMETKIN, MOROSOWA, *Ж.* 47, 1608; *C.* 1916 II, 250). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) Glutarsäure und sehr wenig Bernsteinsäure (N., RUSCHENZWA, *Ж.* 46, 1541; *C.* 1915 I, 1111). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100–105° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Zinkstaub und wäbr. Alkohol Methylcyclopentan und Cyclohexan (N., *Ж.* 43, 1611; *C.* 1912 I, 1702). Zur Umwandlung von Cyclopentylcarbinol in Halogenderivate des Cyclohexans beim Erwärmen mit wäbriger bzw. essigsaurer Salzsäure, Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure oder beim Erwärmen mit Jod und Phosphor vgl. N., M. Geht bei mehrmaliger Destillation in Gegenwart von Oxalsäure in Tetrahydrobenzol über (ROSANOW, *Ж.* 47, 607; *C.* 1916 I, 925). — Das Phenylurethan schmilzt bei 106° (N., M.).

7. **[α-Oxy-isopropyl]-cyclopropan, Dimethyl-cyclopropyl-carbinol** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O =  $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \end{matrix} \text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$  (S. 10). Reinigung durch Kochen mit Barytlauge oder

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. ROJAHN, RÜHL, *C.* 1926 I, 3319; STAUDINGER, RUZICKA, REUSS, *C.* 1927 II, 2282.



Kalilauge: KISHNER, KLAUWIKORDOW, *Ж.* **43**, 596; *C.* **1911** II, 363. —  $Kp_{755}$ : 124,5—125°;  $D_{20}^{20}$ : 0,8844;  $n_D^{20}$ : 1,4330 (Kl., Kl.). — Beim langsamen Zugeben von rauchender Bromwasserstoffsäure zu Dimethyl-cyclopropyl-carbinol unter anfänglichem Kühlen und folgendem Schütteln bei Zimmertemperatur entsteht 2,5-Dibrom-2-methyl-pentan; bei Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur entsteht 2,5-Dijod-2-methyl-pentan (Kl., Kl.). Das aus Dimethyl-cyclopropyl-carbinol bei der Einw. von  $P_2O_5$  (HENRY, *C. r.* **147**, 558) oder beim Erhitzen mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure im Rohr auf 100° (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 206) entstehende, als Methoäthenylcyclopropan(?) beschriebene Produkt ist nach Kl., Kl. (*Ж.* **43**, 605; *C.* **1911** II, 363) als 2-Methyl-pentadien-(2,4) zu formulieren. Das beim Erhitzen von Dimethyl-cyclopropyl-carbinol mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 100° (ALEXEJEW, *Ж.* **37**, 419; *C.* **1905** II, 403) oder mit wäbr. Oxalsäure (ZELINSKY, *B.* **40**, 4743) erhaltene, als Isopropylidencyclopropan(?) beschriebene Produkt ist nach Kl., Kl. (*Ж.* **43**, 597; *C.* **1911** II, 363) als Isopropenylcyclopropan zu formulieren; es bildet sich auch bei der Destillation von Dimethyl-cyclopropyl-carbinol mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid (Kl., Kl.).

#### 4. Oxy-Verbindungen $C_7H_{14}O$ .

1. **1-Methyl-cyclohexanol-(1)**  $C_7H_{14}O = H_2C<\overset{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>C(CH_3) \cdot OH$  (*S.* 11). *F.*: 26° (MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1534), 24—25° (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, *A.* **410**, 274), 24° (HAWORTH, *Soc.* **103**, 1246 Anm.).  $Kp_{10}$ : 56,5° (v. AU., H., T.);  $Kp_{22}$ : 73° (v. AU., ELLINGER, *A.* **387**, 219).  $D_4^{20}$ : 0,9249 (v. AU., H., T.);  $D_4^{20}$ : 0,9302 (HA.).  $n_D^{20}$ : 1,4620 (unterkühlt) (HA.);  $n_D^{20}$ : 1,4563;  $n_D^{20}$ : 1,459;  $n_D^{20}$ : 1,4643;  $n_D^{20}$ : 1,4691 (v. AU., H., T.). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 66. — Beim Eintropfen in ein auf 600° erhitztes, mit Tonerde gefülltes Eisenrohr entsteht Isopren (BAYER & Co., D. R. P. 241895; *C.* **1912** I, 176; *Frdl.* **10**, 1033). Bei der Oxydation mit wäbr.  $KMnO_4$ -Lösung entstehen Cyclohexanon, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glutarsäure und Adipinsäure (FILIPOW, *Ж.* **46**, 1174; *J. pr.* [2] **93**, 173). Über die Umwandlung in 1-Methyl-cyclohexen-(1) bei der Einw. wasserabspaltender Mittel vgl. *Ergw.* Bd. V, S. 34.

Acetat  $C_7H_{14}O_2 = C_7H_{13} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S.* 11). *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von 1-Brom-1-methyl-cyclohexan mit Silberacetat auf dem Wasserbad, neben 1-Methyl-cyclohexen-(1) (IPATJEW, *B.* **45**, 3217). —  $Kp$ : 182—187°.  $D_4^{20}$ : 0,954.  $n_D^{20}$ : 1,4386.

2. **1-Methyl-cyclohexanol-(2), Hexahydro-o-kresol**  $C_7H_{14}O = H_2C<\overset{CH_2 \cdot CH(OH)}{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CH_3$  (*S.* 11). Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Aus o-Kresol bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von NiO in der Hitze unter hohem Druck (IPATJEW, *B.* **43**, 3385). —  $Kp$ : 167,4—167,6°;  $D_4^{20}$ : 0,9333;  $n_D^{20}$ : 1,4635;  $n_D^{20}$ : 1,466;  $n_D^{20}$ : 1,4718;  $n_D^{20}$ : 1,4766 (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, *A.* **410**, 275). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 66. — Beim Leiten des mit Kohlensäure verd. Dampfes über Ton bei 200—500° (BASF, D. R. P. 252499; *C.* **1912** II, 1708; *Frdl.* **10**, 1036) oder beim Leiten des Dampfes über Eisenspäne bei 500—600° (BAYER & Co., D. R. P. 241895; *C.* **1912** I, 176; *Frdl.* **10**, 1033) entsteht Isopren neben anderen Produkten. Gibt bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 220—230° hauptsächlich 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und geringe Mengen Hexahydro-toluol und o-Kresol (SKITA, RITTER, *B.* **44**, 673). Gibt mit Brom in  $CCl_4$ -Lösung in schlechter Ausbeute ein Gemisch von Tribrommethylcyclohexanon (BOUBOUX, TABOURY, *C. r.* **156**, 1840); bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  ohne Lösungsmittel entsteht Pentabromtoluol neben anderen Produkten (B., T., *C. r.* **154**, 621; *Bl.* [4] **11**, 395). Liefert mit Ammoniak beim Leiten über  $ThO_2$  bei 290—320° 2-Methyl-cyclohexylamin, mit Cyclohexylamin beim Leiten über  $ThO_2$  bei 320° Cyclohexyl-[2-methyl-cyclohexyl]-amin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1206). Gibt beim Erhitzen mit  $Al_2O_3$  und  $CuO$  auf 240° unter 20 Atm. Wasserstoffdruck vorwiegend 1-Methyl-cyclohexen-(1) (IPATJEW, *B.* **45**, 3216; vgl. I., *B.* **43**, 3385), das neben 1-Methyl-cyclohexen-(2) und anderen Produkten auch bei der Destillation in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure entsteht (SENDERENS, *C. r.* **154**, 1169; *A. ch.* [9] **18**, 142). Wasserabspaltung aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2) nach der Xanthogenat-Methode: I., *B.* **43**, 3386.

**Formaldehyd-bis-[2-methyl-cyclohexyl]-acetal**  $C_{17}H_{30}O_2 = CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von 1-Methyl-cyclohexanol-(2) in überschüssiger Formaldehydlösung (MURAT, CATHALA, *C.* **1912** II, 1823). — Schwach gelbliche, etwas lichtempfindliche Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 298° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9627.  $n_D^{20}$ : 1,477. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. — Beständig gegen kalte Salpetersäure; Oxydation durch Salpeterschwefelsäure: M., C.

**Formiat**  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CHO$ . *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2) und 2 Mol Ameisensäure in Gegenwart von 3—4 Vol.-% Schwefelsäure in der Kälte (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 169, 1013; *A. ch.* [9] **18**, 180). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{750}$ : 173° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9813. — Wird am Licht allmählich gelb.

**Acetat**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S. 12*). *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2) und 2 Mol Essigsäure in Gegenwart von 3—4 Vol.-% Schwefelsäure bei 100—110° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 170, 1013; *A. ch.* [9] **18**, 180). —  $Kp_{750-753}$ : 184,5° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9636. Wird am Licht allmählich gelb.

**Propionat**  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (*S. 12*).  $Kp_{750}$ : 203° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,9548;  $n_D^{20}$ : 1,444 (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 170, 1013; *A. ch.* [9] **18**, 180). Wird am Licht allmählich gelb.

**Butyrat**  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (*S. 12*).  $Kp_{750-753}$ : 221,5° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,9443;  $n_D^{20}$ : 1,445 (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 170, 1013; *A. ch.* [9] **18**, 180). Wird am Licht allmählich gelb.

**Isobutyrat**  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$  (*S. 12*).  $Kp_{750-753}$ : 212,5° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,9364;  $n_D^{20}$ : 1,441 (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 170, 1013; *A. ch.* [9] **18**, 180). Färbt sich am Licht allmählich gelb.

**Isovalerianat**  $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  (*S. 12*).  $Kp_{750-753}$ : 231,5° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,9316;  $n_D^{20}$ : 1,444 (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 170, 1013; *A. ch.* [9] **18**, 180). Wird am Licht allmählich gelb.

**1-Methyl-cyclohexanthiol-(2), Hexahydro-thio-o-kresol**  $C_7H_{14}S =$   
 $H_2C < \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH(SH) \\ CH_2 \text{---} CH_2 \end{array} > CH \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht beim Leiten eines Gemisches von 1-Methyl-cyclohexanol-(2) und  $H_2S$  über  $ThO_2$  bei 300—360° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **150**, 1220). —  $Kp$ : 161°.

**3. 1-Methyl-cyclohexanol-(3), Hexahydro-m-kresol**  $C_7H_{14}O =$   
 $H_2C < \begin{array}{c} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \text{---} CH_2 \end{array} > CH \cdot CH_3$ . Die sterische Einheitlichkeit der im folgenden beschriebenen, nach verschiedenen Verfahren gewonnenen 1-Methyl-cyclohexanole-(3) und ihrer Derivate ist fraglich.

a) **Linksdrehende Form** (vgl. *S. 12*). *B.* Neben d-Citronellol beim Erhitzen von linksdrehendem Isopulegol mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf 210° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1913** II, 1924). —  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-4,16^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $[\alpha]_D^{20} = 1,94$  (TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* **70**, 471).

*S. 13, Z. 6 v. o. statt „1-Methyl-4-alkylden-“ lies „1-Methyl-4-aralkylden-“.*

*Z. 8 v. o. statt „Methylalkyldencyclohexanon“ lies „Methyl-aralkylden-cyclohexanon“.*

b) **Inaktive Form** (vgl. *S. 13*). *B.* Inaktive Präparate von 1-Methyl-cyclohexanol-(3), deren Beziehung zu den im *Hptw.* beschriebenen Präparaten unbekannt ist, entstehen in geringer Menge bei der Reduktion von Thymol mit Wasserstoff und Nickel (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 115); von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 240° (SKITA, RITTER, *B.* **44**, 673); von 1-Methyl-cyclohexandion-(3,5) mit Natrium und Alkohol bei 110° (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **107**, 605). —  $Kp_{14}$ : 76—78°;  $D_4^{20}$ : 0,915—0,918;  $n_D^{20}$ : 1,454—1,457 (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, *A.* **410**, 275). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 66. — 1-Methyl-cyclohexanol-(3) bildet bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  ohne Lösungsmittel hauptsächlich Pentabromtoluol, daneben wenig Hexabrom-methyl-cyclohexan und andere Produkte (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **154**, 521; *Bl.* [4] **11**, 396). Liefert bei der Destillation in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexen-(2) und 1-Methyl-cyclohexen-(3) (SENDERENS, *C. r.* **154**, 1169; *A. ch.* [9] **18**, 142; vgl. *A. ch.* [8] **25**, 501). Gibt mit  $NH_3$  beim Leiten über  $ThO_2$  bei 290—320° 3-Methyl-cyclohexylamin, mit Cyclohexylamin beim Leiten über  $ThO_2$  bei 320° Cyclohexyl-[3-methyl-cyclohexyl]-amin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1206). — Das bei der Reduktion von m-Kresol (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **140**, 351; *A. ch.* [8] **10**, 553) oder Thymol (*P.*, *L.*) gewonnene 1-Methyl-cyclohexanol-(3) liefert ein bei 96° schmelzendes Phenylurethan.

**Formaldehyd-bis-[3-methyl-cyclohexyl]-acetal**  $C_{15}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ . *B.* Analog der entsprechenden Verbindung des 1-Methyl-cyclohexanols-(2) (MURAT, CATHALA, *C.* **1912** II, 1823). —  $Kp$ : 301—303° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9612.  $n_D^{20}$ : 1,470.

**Formiat**  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CHO$ . *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(3) und 2 Mol Ameisensäure in Gegenwart von 3—4 Vol.-% Schwefelsäure in der Kälte (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 169, 1013; *A. ch.* [9] **18**, 180). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{750-753}$ : 176,5° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9775.

**Acetat**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S. 14*). Ist wohl identisch mit dem von SABATIER, MAILHE (*C. r.* 140, 351; *A. ch.* [8] 10, 553) beschriebenen Acetat. — *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(3) und 2 Mol Essigsäure in Gegenwart von 3—4 Vol.-% Schwefelsäure bei 100° bis 110° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 155, 170, 1013; *A. ch.* [9] 18, 180). Beim Kochen einer äther. Lösung des Jodmagnesiumalkoholats des 1-Methyl-cyclohexanols-(3) (aus m-Kresol) mit Äthylacetat (STADNIKOW, *Ж.* 48, 888; *Priv.-Mitt.*). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{748}$ : 187—188° (*Str.*);  $Kp_{750-753}$ : 187,5° (*korr.*) (*S., A.*).  $D_4^{20}$ : 0,9592 (*S., A.*).

**Propionat**  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{750}$ : 206° (*korr.*);  $D_4^{20}$ : 0,9509;  $n_D^{20}$ : 1,442 (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 155, 170, 1013; *A. ch.* [9] 18, 180).

**Butyrat**  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{750-753}$ : 224,5° (*korr.*);  $D_4^{20}$ : 0,9403;  $n_D^{20}$ : 1,4435 (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 155, 170, 1013; *A. ch.* [9] 18, 180).

**Isobutytrat**  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{750}$ : 215° (*korr.*);  $D_4^{20}$ : 0,9318;  $n_D^{20}$ : 1,440 (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 155, 170, 1013; *A. ch.* [9] 18, 180).

**Isovalerianat**  $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{750}$ : 234° (*korr.*);  $D_4^{20}$ : 0,9275;  $n_D^{20}$ : 1,4425 (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 155, 170, 1013; *A. ch.* [9] 18, 180).

**1-Methyl-cyclohexanthiol-(3), Hexahydro-thio-m-kresol**  $C_7H_{14}S = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(SH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$ . Über die Beziehung zu dem im *Hptw.*, *S. 13* beschriebenen Präparat ist nichts bekannt. — *B.* Entsteht beim Leiten eines Gemisches aus 1-Methyl-cyclohexanol-(3) und  $H_2S$  über  $ThO_2$  bei 300—360° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 150, 1220). —  $Kp$ : 168°.

**4. 1-Methyl-cyclohexanol-(4), Hexahydro-p-kresol**  $C_7H_{14}O = HO \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$  (*S. 14*). Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *V.* In sehr geringer Menge im Vakuumteer der Fettkohle von Montrambert (PICTET, KAISER, LABOUCHE, *C. r.* 185, 114; *A. ch.* [9] 10, 278). —  $Kp_{753}$ : 170—171° (JURY, *Bl.* [4] 17, 172);  $Kp_{760}$ : 173—173,5° (HALLER, *C. r.* 157, 739);  $Kp_{12}$ : 74,7—75,2° (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREFFMANN, *A.* 410, 276).  $D_4^{20}$ : 0,9170 (*HA.*);  $D_4^{20}$ : 0,9175;  $D_4^{20}$ : 0,9183 (v. AU., *HL., TR.*).  $n_D^{20}$ : 1,4573 (*HA.*);  $n_D^{20}$ : 1,458;  $n_D^{20}$ : 1,456 (v. AU., *HL., TR.*). — Wird durch siedende starke Salpetersäure zu  $\beta$ -Methyl-adipinsäure oxidiert (BAYER & Co., *D. R. P.* 221 849; *C.* 1910 I, 1905; *Frdl.* 10, 93; SABATIER, MAILHE, *C. r.* 158, 988; *J.*). Bildet mit Brom in  $CCl_4$ -Lösung Tetrabrom-1-methyl-cyclohexanon-(4) (BODROUX, TABOURY, *C. r.* 156, 1841). Gibt bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  ohne Lösungsmittel Pentabromtoluol und andere Produkte (*B., T., C. r.* 154, 521; *Bl.* [4] 11, 397). Über die Bildung von 1-Methyl-cyclohexen-(3) bei der Einw. wasserabspaltender Mittel s. *Ergw. Bd. V, S. 34*. Gibt beim Erhitzen mit  $\frac{1}{2}$  Mol wasserfreier Oxalsäure fast ausschließlich Oxalsäure-bis-[4-methyl-cyclohexyl]-ester (*J.*). Gibt mit  $NH_3$  beim Leiten über  $ThO_2$  bei 290—320° 4-Methyl-cyclohexylamin und Bis-[4-methyl-cyclohexyl]-amin, mit Cyclohexylamin beim Leiten über  $ThO_2$  bei 320° Cyclohexyl-[4-methyl-cyclohexyl]-amin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 153, 1206; *M., Ch. Z.* 34, 1202). — Liefert ein bei 125° schmelzendes Phenylurethan (PICTET, *A. ch.* [9] 10, 278; *J.*).

**Formaldehyd-bis-[4-methyl-cyclohexyl]-acetal**  $C_{18}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ . *B.* Analog der entsprechenden Verbindung des 1-Methyl-cyclohexanols-(2) (MURAT, CATHALA, *C.* 1912 II, 1823). —  $Kp$ : 301—303° (*korr.*).  $D_4^{20}$ : 0,968.  $n_D^{20}$ : 1,473. — Beständig gegen Salpetersäure. Wird durch Salpeterschwefelsäure zu  $\beta$ -Methyl-adipinsäure oxidiert.

**Formiat**  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CHO$ . *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(4) und 2 Mol Ameisensäure in Gegenwart von 3—4 Vol.-% Schwefelsäure in der Kälte (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 155, 169, 1013; *A. ch.* [9] 18, 180). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{750-753}$ : 177,5° (*korr.*).  $D_4^{20}$ : 0,9761.

**Acetat**  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S. 14*). *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(4) und 2 Mol Essigsäure in Gegenwart von 3—4 Vol.-%  $H_2SO_4$  bei 100—110° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 155, 170, 1013; *A. ch.* [9] 18, 180). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{750-753}$ : 188,5° (*korr.*).  $D_4^{20}$ : 0,9578.

**Propionat**  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{750}$ : 207°;  $D_4^{20}$ : 0,9492;  $n_D^{20}$ : 1,4425 (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 155, 170, 1013; *A. ch.* [9] 18, 180).

**Butyrat**  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{750-753}$ : 225,5° (*korr.*);  $D_4^{20}$ : 0,9386;  $n_D^{20}$ : 1,443 (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 155, 170, 1013; *A. ch.* [9] 18, 180).

**Isobutytrat**  $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ .  $K_{p_{760}}$ : 216° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,9304;  $n_D^{20}$ : 1,4395 (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 155, 170, 1013; *A. ch.* [9] 18, 180).

**Isovalerianat**  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $K_{p_{760}}$ : 235° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,9262;  $n_D^{20}$ : 1,4425 (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 155, 170, 1013; *A. ch.* [9] 18, 180).

**Oxalsäure-bis-[4-methyl-cyclohexyl]-ester**  $C_{16}H_{30}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht in einer festen und einer flüssigen Form im Verhältnis 1:2 bei 12-stgd. Kochen von 2 Mol 1-Methyl-cyclohexanol-(4) mit 1 Mol wasserfreier Oxalsäure (JUKRY, *Bl.* [4] 17, 172). — Feste Form. Nadeln (aus Methanol).  $F$ : 98°.  $K_{p_{17}}$ : 192—193°. — Flüssige Form.  $K_{p_{16}}$ : 198—199°.  $D_4^{20}$ : 1,044. — Beide Formen liefern bei der Verseifung 1-Methyl-cyclohexanol-(4).

**1-Methyl-cyclohexanthiol-(4), Hexahydro-thio-p-kresol**  $C_7H_{14}S = HS \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Leiten eines Gemisches von 1-Methyl-cyclohexanol-(4) und  $H_2S$  über  $ThO_2$  bei 300—360° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 150, 1220). —  $K_p$ : 169°.

**5. Derivat eines Methylcyclohexanols**  $C_7H_{14}O = HO \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$  *ungewisser Konstitution*.

**4-Jod-1-methyl-cyclohexanol-(3) oder 3-Jod-1-methyl-cyclohexanol-(4)**  $C_7H_{13}OI = IHC \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_3$  oder  $HO \cdot HC \begin{smallmatrix} CHI \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_3$  oder Gemisch beider. — *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(3), Jod und Quecksilberoxyd in wasserhaltigem Äther (TIFFENEAU, *C. r.* 159, 773; Priv. Mitt.). — Gibt bei der Einw. von konzentrierter wäßriger  $AgNO_3$ -Lösung [3-Methyl-cyclopentyl]-formaldehyd.

**6. Oxymethyl-cyclohexan, Cyclohexylcarbinol, Hexahydrobenzylalkohol**  $C_7H_{14}O = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S. 14*). Zur Darstellung aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Paraformaldehyd vgl. Organic Syntheses 6 [New York 1926], S. 22. —  $K_{p_{760}}$ : 181—183°;  $D_4^{20}$ : 0,9280 (NAMETKIN, RUSHENZWA, *Ж.* 46, 1541; *C.* 1915 I, 1111). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1056 kcal/Mol (SUBOW, *Ж.* 45, 244; *C.* 1913 I, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* 42, 1096).  $n_D^{20}$ : 1,4649 (N., R.). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) entsteht Adipinsäure (N., R.). Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure Cyclohepten und Methylencyclohexan (ROSANOW, *Ж.* 48, 315; *C.* 1924 I, 2425).

**Carbamidsäureester**  $C_8H_{16}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$ . *B.* Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Cyclohexylcarbinol in der Kälte (BÉHAL, *Bl.* [4] 25, 480). —  $F$ : 99°.

**7. 1-Äthyl-cyclopentanol-(2)**  $C_7H_{14}O = \begin{smallmatrix} H_2C-CH(OH) \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Reduktion von 1-Äthyl-cyclopentanon-(2) (ZELINSKY, Priv. Mitt.). —  $K_p$ : 168—168,5°;  $D_4^{20}$ : 0,9128;  $n_D^{20}$ : 1,4510 (Z.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1047,7 kcal/Mol (SUBOW, *Ж.* 45, 244; *C.* 1913 I, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* 42, 1096).

**8. 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(2)**  $C_7H_{14}O = \begin{smallmatrix} H_2C-CH(OH) \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$ . Ist identisch mit der von KISHNER (*Ж.* 40, 678, 996; *C.* 1908 II, 1342, 1859) als  $\beta$ -Cyclobutyl-propylalkohol beschriebenen Verbindung (*Hptw. Bd. VI, S. 16*) (K., *Ж.* 42, 1213; *C.* 1911 I, 543). — *B.* Aus Dimethyl-cyclobutyl-carbinol beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, neben 1.2-Dimethyl-cyclopenten-(1) (K., *Ж.* 40, 682; 42, 1211; *C.* 1908 II, 1342; 1911 I, 543). — Bei der Oxydation mit wäßr.  $KMnO_4$ -Lösung entstehen 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2) und  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutarsäure (K., *Ж.* 42, 1215). Mit  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$  entstehen 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2) und sehr geringe Mengen einer Säure  $C_7H_{12}O_3$  (das Silbersalz kristallisiert in Nadeln) (K., *Ж.* 40, 680; 42, 1216).

**Acetat**  $C_9H_{16}O_2 = \begin{smallmatrix} H_2C-CH-O \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$ . Diese Konstitution kommt der von KISHNER (*Ж.* 40, 680, 996; *C.* 1908 II, 1342, 1859) als Acetat des  $\beta$ -Cyclobutyl-propylalkohols (*Hptw. Bd. VI, S. 16*) beschriebenen Verbindung zu (K., *Ж.* 42, 1213; *C.* 1911 I, 543).

**9. 1.3-Dimethyl-cyclopentanol-(1)**  $C_7H_{14}O = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot HC-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{smallmatrix} C(CH_3) \cdot OH$  (*S. 15*). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1042,7 kcal/Mol (SUBOW, *Ж.* 45, 244; *C.* 1913 I, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* 42, 1096).

10. [*α*-Oxy-isopropyl]-cyclobutan, Dimethyl-cyclobutyl-carbinol  $C_7H_{14}O = H_3C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 15). Gibt bei der Oxydation mit wäßr.  $KMnO_4$ -Lösung bei 60° Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure (KISHNER, *Ж.* **42**, 1214; *C.* **1911 I**, 543). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(2) und 1.2-Dimethyl-cyclopenten-(1) (K., *Ж.* **40**, 682; **42**, 1211; *C.* **1908 II**, 1342; **1911 I**, 543). Der beim Erhitzen mit Oxalsäure und nachfolgendem Verseifen entstehende Alkohol ist nicht  $\beta$ -Cyclobutyl-propylalkohol, sondern 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(2) (K., *Ж.* **42**, 1213; *C.* **1911 I**, 543).

11.  $\beta$ -Cyclobutyl-propylalkohol  $C_7H_{14}O = H_3C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 16). Ist von KISHNER (*Ж.* **42**, 1213; *C.* **1911 I**, 543) als 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(2) erkannt worden.

Acetat  $C_9H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 16). Ist von KISHNER (*Ж.* **42**, 1213; *C.* **1911 I**, 543) als Acetat des 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(2) erkannt worden.

12. [*α*-Oxy-butyl]-cyclopropan, Propyl-cyclopropyl-carbinol  $C_7H_{14}O = H_3C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Propyl-cyclopropyl-ke-ton bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (MICHIELS, *C.* **1911 I**, 66). — Zäh, schwach campherähnlich riechende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 154—155°.  $D_{20}^{20}$ : 0,8693.  $n_D^{20}$ : 1,4366. Schwer löslich in Wasser.

Acetat  $C_9H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{760}$ : 174—175°;  $D_{20}^{20}$ : 0,9013 (MICHIELS, *C.* **1911 I**, 66).

## 5. Oxy-Verbindungen $C_8H_{16}O$ .

1. 1-Methyl-cycloheptanol-(1)  $C_8H_{16}O = H_3C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{smallmatrix} C(OH) \cdot CH_3$  (S. 16). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1199,4 kcal/Mol (SUBOW, *Ж.* **45**, 245; *C.* **1913 I**, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1097).

2. [*α*-Oxy-äthyl]-cyclohexan, Methyl-cyclohexyl-carbinol  $C_8H_{16}O = H_3C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{smallmatrix} CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (S. 17). Über die Spaltung in optisch-aktive Komponenten vgl. PICKARD, KENYON, *Pr. chem. Soc.* **28** [1913], 42.

3. [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-cyclohexan,  $\beta$ -Cyclohexyl-äthylalkohol  $C_8H_{16}O = H_3C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 17). B. Durch Hydrieren von Essigsäure- $\beta$ -phen-äthylester in Eisessig in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 3 Atmosphären Überdruck (SKITA, *B.* **48**, 1694). —  $Kp$ : 206—209° (SK.);  $Kp_{18}$ : 98—98,5° (JEGOROWA, *Ж.* **43**, 1116; *C.* **1912 I**, 1010).

Äthyläther, [ $\beta$ -Äthoxy-äthyl]-cyclohexan  $C_{10}H_{20}O = H_3C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus [ $\beta$ -Jod-äthyl]-cyclohexan und alkoh. Kalilauge bei 130—180° (JEGOROWA, *Ж.* **43**, 1118; *C.* **1912 I**, 1010). —  $Kp$ : 192—195°;  $Kp_{14}$ : 76—78°.

Acetat  $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp_{18}$ : 104° (SKITA, *B.* **48**, 1694).

4. 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(2)  $C_8H_{16}O = H_3C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$ . B. Bei der Reduktion von 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (MEERWEIN, *A.* **405**, 142) oder von 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(2) (v. AUWERS, LANGE, *A.* **401**, 318) mit Natrium und feuchtem Äther. — Das Präparat von v. AUWERS, LANGE war nicht ganz rein. — Riecht pfefferminz- und schimmelartig (M.). An aus 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) dargestellten Präparaten wurden folgende Konstanten bestimmt: E: 8° (M.). F: 6° (v. AU., L.).  $Kp_{760}$ : 177—177,5° (korr.);  $Kp_{17}$ : 80—80,5° (korr.) (v. AU., L.);  $Kp_{13}$ : 72,2° (M.).  $D_{20}^{20}$ : 0,9225 (M.);  $D_{20}^{20}$ : 0,9200 (v. AU., L.).  $n_D^{20}$ : 1,4648 (M.);  $n_D^{20}$ : 1,4608;  $n_D^{20}$ : 1,463;  $n_D^{20}$ : 1,4688;  $n_D^{20}$ : 1,4737 (v. AU., L.). — Liefert bei der Einw. wasserabspaltender Mittel, am besten beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$ , 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1) und 1-Isopropyl-cyclopenten-(1) (M.). Das Phenyl-urethan schmilzt bei 84—85° (M.).

5. **1.1 - Dimethyl - cyclohexanol - (3)**  $C_8H_{16}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$   
(S. 17). B. In geringer Menge aus Dimethyldihydroresorcin bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 110° (CROSSLEY, RENOUF, Soc. 107, 604). — F: ca. 12° (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 324). Kp<sub>5</sub>: 73—74° (v. AU., L.); Kp<sub>13</sub>: 102—103° (C., R.); Kp<sub>76</sub>: 185° (ZELINSKY, LEPESCHKIN, Ж. 45, 614; C. 1913 II, 2126). D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 0,9091 (v. AU., L.); D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,9071 (Z., L.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4558 (Z., L.); n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4565; n<sub>D</sub><sup>10</sup>: 1,459; n<sub>D</sub><sup>5</sup>: 1,4648; n<sub>D</sub><sup>0</sup>: 1,4696 (v. AU., L.). Mit Wasserdampf flüchtig (C., R.).

6. **1.1 - Dimethyl - cyclohexanol - (4)**  $C_8H_{16}O = HO \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$ . B.  
Bei der Reduktion von 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(4) mit Natrium und feuchtem Äther (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 313; 409, 164). — F: ca. 16°. Kp<sub>76</sub>: 186°; Kp<sub>27</sub>: 97,5° bis 98,1°; Kp<sub>9,5</sub>: 76,5°. D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,9296. n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4643; n<sub>D</sub><sup>10</sup>: 1,467; n<sub>D</sub><sup>5</sup>: 1,4727; n<sub>D</sub><sup>0</sup>: 1,4776. — Bei der Einw. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3) (v. AU., L., A. 409, 165).

7. **1.2 - Dimethyl - cyclohexanol - (1)**  $C_8H_{16}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH_3$   
(S. 17). Kp: 169°; Kp<sub>5</sub>: 63—65° (v. AUWERS, A. 420, 96); Kp<sub>14</sub>: 61—63° (MEERWEIN, A. 405, 149). D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,9252; n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4603; n<sub>D</sub><sup>10</sup>: 1,462; n<sub>D</sub><sup>5</sup>: 1,4685; n<sub>D</sub><sup>0</sup>: 1,4733 (v. AU.).

8. **1.2 - Dimethyl - cyclohexanol - (4)**  $C_8H_{16}O = HO \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$   
(S. 17). Mentholartig riechendes, dickflüssiges Öl. Kp: 188—188,5°; D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,9118; n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4583; n<sub>D</sub><sup>10</sup>: 1,460; n<sub>D</sub><sup>5</sup>: 1,4664; n<sub>D</sub><sup>0</sup>: 1,4712 (v. AUWERS, A. 420, 99). — Gibt beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure einen Kohlenwasserstoff C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> (Kp: 123,5—124,5°).

9. **1.3 - Dimethyl - cyclohexanol - (1)**  $C_8H_{16}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH_3$   
a) Rechtsdrehende Form (S. 17). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1202,5 kcal/Mol (SUBOW, Ж. 45, 244; C. 1913 I, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, Am. Soc. 42, 1097).

b) Inaktive Form (S. 17). Kp<sub>25</sub>: 86—87° (WALLACH, A. 396, 271); Kp<sub>21</sub>: 79—81° (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, A. 410, 277). D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,9028; n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4518; n<sub>D</sub><sup>10</sup>: 1,454; n<sub>D</sub><sup>5</sup>: 1,4598; n<sub>D</sub><sup>0</sup>: 1,4646 (v. AU., H., T.). — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (W.) oder bei der Einw. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (v. AU., H., T., A. 410, 267) 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3).

10. **1.3 - Dimethyl - cyclohexanol - (2)**  $C_8H_{16}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH(OH) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$   
(S. 18). B. Bei der Reduktion von 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und Alkohol (HALLER, C. r. 157, 180). — Nach Eugenol riechende Flüssigkeit. Kp<sub>76</sub>: 174,5—175,5° (korr.). D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,9235. n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4628.

11. **1.3 - Dimethyl - cyclohexanol - (4)**  $C_8H_{16}O = HO \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$   
(S. 18). Liefert beim Leiten über erhitzte Aluminiumsalze (SENDERENS, A. ch. [8] 25, 503; vgl. S., C. r. 144, 1110; Bl. [4] 1, 694) oder bei der Destillation in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (S., C. r. 154, 1169; A. ch. [9] 18, 142) zwei Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkt 103—104° und 122—124°.

12. **1.3 - Dimethyl - cyclohexanol - (5)**  $C_8H_{16}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH(OH) \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$ .  
Die hier und im Hptw. Bd. VI, S. 18 beschriebenen Präparate sind Gemische stereoisomerer 1.3-Dimethyl-cyclohexanole-(5) (v. BRAUN, HAENSEL, B. 59, 2001; v. B., ANTON, B. 60, 2438). Ein flüssiges, bei 87—88° unter 17 mm Druck siedendes Gemisch entsteht beim Leiten von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Wasserstoff über Nickel bei 200° unter 75 bis 80 mm Druck (ZELINSKY, B. 44, 2779).

Ein vorwiegend krystallinisches Präparat entsteht aus symm. m-Xylenol bei der katalytischen Reduktion (BASF, vgl. bei v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, A. 410, 260, 278).

13. **1.4 - Dimethyl - cyclohexanol - (1)**  $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH_3$   
(S. 19). Zur Bildung aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) vgl. WALLACH, A. 396, 266. — Kp<sub>12</sub>: 70—72°; D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,9060; n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4532; n<sub>D</sub><sup>10</sup>: 1,455; n<sub>D</sub><sup>5</sup>: 1,4614; n<sub>D</sub><sup>0</sup>: 1,4662 (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, A. 410, 277). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (W.) oder beim Behandeln mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (v. AU., H., T., A. 410, 269) 1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1).

14. **1-Isopropyl-cyclopentanol-(1)**  $C_8H_{16}O = \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_3C-CH_2 \end{array} > C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ . B.

In geringer Menge aus Cyclopentanon und Isopropylmagnesiumjodid (MEERWEIN, A. 405, 155). — Stark pfefferminzartig riechendes Öl.  $Kp_{14}$ : 73°. — Liefert beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  1-Isopropyl-cyclopenten-(1).

15. **1-Methyl-1-[ $\alpha$ -oxy- $\beta$ thyl]-cyclopentan**  $C_8H_{16}O =$

$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_3C-CH_2 \end{array} > C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan durch Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther (MEERWEIN, A. 417, 267). — Pfefferminz- und schimmelartig riechendes, dickflüssiges Öl.  $Kp_{10,5}$ : 67,6°.  $D_4^{20}$ : 0,9188.  $n_D^{20}$ : 1,4583. — Liefert beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  auf 180—190° 1,2-Dimethyl-cyclohexen-(1).

16. **1-Methyl-2-[ $\alpha$ -oxy- $\beta$ thyl]-cyclopentan, Methyl-[2-methyl-cyclopentyl]-carbinol**, 1-Methyl-2-[äthylol-(2<sup>1</sup>)]-cyclopentan  $C_8H_{16}O =$

$H_3C \cdot CH(CH_3) > CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (S. 19). B. Durch Reduktion von Octandion-(2.7) mit Natrium in Natronlauge, neben Octandiol-(2.7) (BLAISE, KOEHLER, Bl. [4] 7, 417). —  $Kp_{15}$ : 78—80°.

17. **1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(2)**  $C_8H_{16}O = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_3C-CH_2 \end{array} > C(OH) \cdot CH_3$

(S. 19). Das von BLANC (C. r. 142, 1085; Bl. [4] 5, 26) beschriebene Produkt war wasserhaltig (KISENER, ZK. 42, 1223; C. 1911 I, 543). — Campherartig riechende, hygroskopische Flüssigkeit, die bei -20° noch nicht krystallisiert;  $Kp_{7,5}$ : 156°;  $Kp_{45}$ : 80—81°;  $D_4^{20}$ : 0,9102;  $n_D^{20}$ : 1,4513. — Gibt bei der Destillation mit krystallisierter Oxalsäure 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2) (Isolauren). — 2  $C_8H_{16}O + H_2O$ . Nadeln (aus feuchtem Äther). F: 59—60°.

18. **1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(2)**  $C_8H_{16}O = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH(CH_3) \\ | \quad | \\ H_3C \cdot CH(CH_3) \end{array} > C(OH) \cdot CH_3$

Sterische Einheitlichkeit fraglich. — B. Aus 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(2) und  $CH_3 \cdot MgI$  (NOYES, KYRIAKIDES, Am. Soc. 32, 1065). —  $Kp_3$ : 56—60°.  $D_4^{20}$ : 0,9121.  $n_D^{20}$ : 1,4554. — Spaltet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Wasser ab. Beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure oder mit  $P_2O_5$  entsteht inaktives 1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(1) (Lauren). —

19. **1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(4)**  $C_8H_{16}O = \begin{array}{c} HO \cdot HC-CH(CH_3) \\ | \quad | \\ H_3C-CH(CH_3) \end{array} > CH \cdot CH_3$

B. Bei der Reduktion von 1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-on-(5) in Gegenwart von Platin (WILLSTÄTTER, CLARKE, B. 47, 309). — Mentholartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ : 68—70°. Unlöslich in Wasser. — Liefert ein bei 111—112° schmelzendes Naphthylurethan.

20. **1.2.4-Trimethyl-cyclopentanol-(1)**  $C_8H_{16}O = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC-CH_2 \\ | \quad | \\ H_3C-CH-CH_3 \end{array} > C(OH) \cdot CH_3$

Rechtsdrehende Form. B. Aus rechtsdrehendem 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(4) und  $CH_3 \cdot MgI$  (ZELINSKY, ZK. 35, 565; Bl. [3] 32, 747). —  $Kp_{7,7}$ : 157—158°.  $D_4^{20}$ : 0,8850.  $n_D^{20}$ : 1,4424.  $[\alpha]_D^{20}$ : +15°. — Wird zu 1.2.4-Trimethyl-cyclopentan reduziert.

21. **[ $\alpha$ -Oxy-n-amyl]-cyclopropan, Butyl-cyclopropyl-carbinol**  $C_8H_{16}O =$

$H_2C > CH \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . B. Aus Butyl-cyclopropyl-keion bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (MICHELIS, C. 1911 I, 66). —  $Kp_{75,1}$ : 175°.  $D_4^{20}$ : 0,8721.  $n_D^{20}$ : 1,4398. Löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser.

22. **[ $\alpha$ -Oxy-isoamyl]-cyclopropan, Isobutyl-cyclopropyl-carbinol**  $C_8H_{16}O =$

$H_2C > CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isobutyl-cyclopropyl-keion bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (MICHELIS, C. 1911 I, 67). —  $Kp_{75,1}$ : 167°.  $D_4^{20}$ : 0,8648.  $n_D^{20}$ : 1,4355. Löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser.

## 6. Oxy-Verbindungen $C_8H_{16}O$ .

1. **1-Propyl-cyclohexanol-(3 oder 4)**  $C_8H_{16}O =$

$H_3C > \begin{array}{c} CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array} > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  oder  $HO \cdot HC < \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} < CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

3- (oder 4)-Methoxy-1-propyl-cyclohexan  $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

a) Präparat aus 3,4-Dimethoxy-1-propyl-benzol. B. Aus 3,4-Dimethoxy-1-propyl-benzol durch Hydrierung bei 200—210° in Gegenwart von Nickel unter 50 Atm. Wasserstoffdruck (IPATJEW, *Ж.* 45, 1832; B. 46, 3592). —  $K_{P_{750}}$ : 200—210°.  $D^{20}$ : 0,9027.

b) Präparat aus 3,4-Methylenedioxy-1-propyl-benzol. B. Aus 3,4-Methylenedioxy-1-propyl-benzol durch Hydrierung bei 180° in Gegenwart von Nickel unter 50 Atm. Wasserstoffdruck (IPATJEW, *Ж.* 45, 1833; B. 46, 3593). —  $K_{P_{747}}$ : 208—209°.  $D^{20}$ : 0,9096.

2.  $\beta$ -Oxy-propyl]-cyclohexan, Methyl-hexahydrobenzyl-carbinol  $C_8H_{18}O = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (S. 20). B. Aus Cyclohexanol, Isopropylalkohol und festem KOH im Rohr bei 220° (GUERBET, *C. r.* 164, 953; *Bl.* [4] 23, 72). — Erstarrt nicht bis —20°.  $K_{P_{764}}$ : 204—205° (korr.);  $K_{P_{27}}$ : 96—97°.  $D^0$ : 0,9203. — Wird durch Chromschwefelsäuregemisch zu Cyclohexylacetone oxydiert. Liefert ein bei 124—125° schmelzendes Phenylurethan.

Acetat  $C_{11}H_{20}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ .  $K_{P_{763}}$ : 213—214° (korr.) (GUERBET, *C. r.* 164, 954; *Bl.* [4] 23, 73).

3.  $\gamma$ -Oxy-propyl]-cyclohexan,  $\gamma$ -Cyclohexyl-propylalkohol  $C_8H_{18}O = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei der Reduktion von Zimtaldehyd in Eisessig mit 5 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 3 Atmosphären Überdruck (SKITA, B. 48, 1692). — Durchdringend riechende Flüssigkeit.  $K_P$ : 222—224°.  $D^{20}$ : 0,9358. — Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht  $\beta$ -Cyclohexyl-propionaldehyd.

Acetat  $C_{11}H_{20}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $K_{P_{15}}$ : 120—121°;  $D^{20}$ : 0,9398 (SKITA, B. 48, 1693).

4. 1-Isopropyl-cyclohexanol - (1)  $C_9H_{18}O = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Cyclohexanon und  $(CH_3)_2CH \cdot MgBr$  (AUWERS, ELLINGER, A. 387, 223). —  $K_{P_{754}}$ : 176,4—176,7°.  $D_{15,5}^{15}$ : 0,9142.  $n_{D,5}^{15}$ : 1,4606;  $n_{B,5}^{15}$ : 1,4642;  $n_{\gamma,5}^{15}$ : 1,4689;  $n_{\gamma}^{15}$ : 1,4739.

5. 1-Isopropyl-cyclohexanol - (3)  $C_9H_{18}O = H_2C \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Sterische Einheitlichkeit fraglich (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* 107, 172). — B. Aus 3-Chlor-1-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(5) bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther (C., P., *Soc.* 107, 174). Aus Isopropylidihydroresorcin bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 110°, neben anderen Produkten (C., RENOUEF, *Soc.* 107, 607). — Riecht durchdringend. Erstarrt nicht bis —22°.  $K_{P_{23}}$ : 114°. Flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe. — Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen Bernsteinsäure und  $\beta$ -Isopropyl-adipinsäure; mit Chromsäure entsteht 1-Isopropyl-cyclohexanon-(3).

6. 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanol - (2)  $C_9H_{18}O = H_2C \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH(OH) \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanon-(2) bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (HALLER, *C. r.* 157, 183). — Nach Eugenol riechende Flüssigkeit.  $K_{P_{61}}$ : 202—204° (korr.).  $D^{20}$ : 0,9268.  $n_D^{20}$ : 1,4689.

7. 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanol-(3)  $C_9H_{18}O = H_2C \begin{smallmatrix} C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_3$ .

a) Rechtsdrehende Form (S. 21). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1333,5 kcal/Mol (SUBOW, *Ж.* 45, 245; *C.* 1913 I, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* 42, 1097).

b) Inaktive Form. B. Aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und  $C_2H_5 \cdot MgBr$  (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 1083). — Schwach campherartig riechende Flüssigkeit.  $K_{P_{20}}$ : 88°.  $D^0$ : 0,9201;  $D^{20}$ : 0,9013.  $n_D$ : 1,459. — Gibt beim Leiten über  $Al_2O_3$  oder  $ThO_2$  bei 300° oder beim Behandeln mit Oxalsäure, Chinolin oder  $ZnCl_2$  1-Methyl-3-äthyl-cyclohexen-(2 oder 3) bzw. ein Gemisch beider. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 60° entstehen Benzoesäure und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. — Liefert ein bei 98° schmelzendes Phenylurethan.

Acetat  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Fruchtartig riechende Flüssigkeit.  $K_{P_{20}}$ : 98—100°;  $D^0$ : 0,9493;  $D^{20}$ : 0,9303;  $n_D$ : 1,441 (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 1084).

8. 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-cyclohexan  $C_9H_{18}O = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexan bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (WALLACH, RITTER, A. 381, 92). Aus 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-



äthyl]-cyclohexen-(1) bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (W., *C.* 1915 II, 825; A. 414, 206). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 203° bis 205°; Kp<sub>15</sub>: 96°. D<sup>20</sup>: 0,9110. n<sub>D</sub>: 1,464. — Das Phenylurethan schmilzt bei 62–63° (W., R.).

**Äthyläther**  $C_{11}H_{22}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Methyl-cyclohexyl-magnesiumbromid und Acetal auf dem Wasserbad (TSCHITSCHIBABIN, JELGASIN, *Ж.* 46, 812; B. 47, 1850). — Anisartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>752</sub>: 197–198°. D<sup>20</sup>: 0,8711; D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,8564.

9. **1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(2)**  $C_9H_{18}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot C(OH)(CH_3) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$ . B. Aus 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) und  $CH_3 \cdot MgI$  (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 322). — Campherartig riechendes, hygroskopisches Öl. Kp<sub>16</sub>: 75,8°; Kp<sub>20</sub>: 81,4–81,8°. D<sup>14</sup>: 0,9274. n<sub>D</sub><sup>14</sup>: 1,4662; n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,469; n<sub>D</sub><sup>16</sup>: 1,4745. Die Dämpfe greifen die Augen an. —  $2C_9H_{18}O + H_2O$ . Krystalle. F: 41°. Spaltet über  $P_2O_5$  das Wasser ab.

10. **1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(3)**  $C_9H_{18}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$ . B. Bei der Reduktion des aus Trimethyldihydroresorcin und  $PCl_5$  entstehenden Gemisches von 5-Chlor-1.1.2-trimethyl-cyclohexen-(4)-on-(3) und 3-Chlor-1.1.2-trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Natrium und feuchtem Äther entsteht ein Gemisch von 1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(3) und 1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(5), aus dem 1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(3) als Benzozat abgeschieden werden kann (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 99, 1108). Aus dem bei der Reduktion von Trimethyldihydroresorcin mit Natrium und Alkohol bei 110° entstehenden Reaktionsgemisch wird 1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(3) als o-Nitro-benzozat abgeschieden (CR., R., *Soc.* 107, 607). — Riecht campherartig. Nadeln. F: 28°. Kp<sub>19</sub>: 97°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht δ-Methyl-δ-acetyl-n-capronsäure (CR., R., *Soc.* 99, 1110).

11. **1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(6)**  $C_9H_{18}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion von 1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(4)-on-(6) mit Natrium und Alkohol (RUZICKA, *Helv.* 2, 159). — Kp<sub>15</sub>: 85–87°.

12. **1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(2)**  $C_9H_{18}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH(OH) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium in feuchtem Äther (MASSON, *C. r.* 154, 518) oder mit Natrium und Alkohol (HALLER, *C. r.* 157, 181). — Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 51°; Kp<sub>28</sub>: 87° (M.). Nach Eugenol riechende Flüssigkeit; Kp<sub>753</sub>: 186–187°; D<sup>20</sup>: 0,9128; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4600 (H.).

13. **1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(3)**  $C_9H_{18}O = H_2C < \begin{smallmatrix} C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$ . B. Aus 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) und  $CH_3 \cdot MgI$  (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* 97, 2220). — Prismen von campherartigem Geruch. F: 72,5° (C., G.), 74° (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 326). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (C., G.). — Liefert mit Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) bei 100° 3-Brom-1.1.3-trimethyl-cyclohexan (C., G.). Bei der Wasserabspaltung durch  $KHSO_4$ ,  $ZnCl_2$  oder  $H_2SO_4$  entstehen Gemische von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2) und 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3) (C., G.).

14. **1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5), Dihydroisophorol**  $C_9H_{18}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH(OH) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$ . Feste Form (vgl. S. 22). B. Aus Dihydroisophoron bei der Reduktion mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, MEYER, B. 45, 3593). — Krystalle (aus Äther). F: 52°. — Liefert mit  $PCl_5$  in äther. Lösung 5-Chlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexan (SK., RITTER, B. 44, 675).

15. **1.1.4-Trimethyl-cyclohexanol-(4)**  $C_9H_{18}O = CH_3 \cdot (HO)C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$ . B. Bei der Reduktion von 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexanol-(4) mit Natrium und feuchtem Äther (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 317). — Riecht campherartig. Nadeln. F: 58°. Kp<sub>11</sub>: 75°; Kp<sub>15</sub>: 79–80°. Verflüchtigt sich beim Aufbewahren an der Luft. — Beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure oder Ameisensäure entsteht 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3) (v. AU., L., A. 409, 167).

**1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexanol-(4)**  $C_9H_{18}OCl_2 = CH_3 \cdot (HO)C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2 \cdot CHCl_2$ . B. Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(4) und  $CH_3 \cdot MgI$  (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 316). — Nadelchen (aus Petroläther). F: 86°. Kp<sub>15</sub>: 141–141,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther 1.1.4-Trimethyl-cyclohexanol-(4).

Acetat des 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexanols-(4)  $C_{11}H_{18}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot (CH_2 \cdot CO \cdot O) C_6H_8(CH_2) \cdot CHCl_2$ . Tafeln (aus Methanol). F: 92—93°;  $Kp_{23}$ : 162° (v. AUWERS, LANGE, A. 401, 316).

16. 1.2.3-Trimethyl-cyclohexanol-(2)  $C_9H_{18}O = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}(CH_3) \cdot C(OH) \cdot CH_3 \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$

B. Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(2) und  $CH_3 \cdot MgI$  (ZELINSKY, DWORSHANTSCHIK, Ж. 35, 563; Bl. [3] 32, 746). —  $Kp_{23}$ : 78°.  $D_4^{15}$ : 0,9126.  $n_D^{15}$ : 1,4598. — Wird zu 1.2.3-Trimethyl-cyclohexan reduziert.

17. 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanol-(5)  $C_9H_{18}O =$

$CH_3 \cdot HC \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(CH_3) \\ \text{CH}(OH) \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot CH_3$ . Zur Konfiguration vgl. v. AUWERS, A. 420, 92; SKITA, B. 53, 1798. — B. Aus Pseudocumenol durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel (v. AU., A. 420, 92, 103). — Hygroskopisches, zähes Öl.  $Kp$ : 195—197°;  $Kp_{10}$ : 79—79,5°.  $D_4^{15}$ : 0,8988.  $n_D^{15}$ : 1,4564;  $n_D^{16}$ : 1,459;  $n_D^{17}$ : 1,4646;  $n_D^{18}$ : 1,4694.

18. 1.3.5-Trimethyl-cyclohexanol-(1)  $C_9H_{18}O = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}(CH_3) \cdot CH_2 \\ \text{CH}(CH_3) \cdot CH_2 \end{array} C(OH) \cdot CH_3$ .

Sterische Einheitlichkeit fraglich. — B. Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5) und  $CH_3 \cdot MgI$  (WALLACH, A. 396, 284). —  $Kp$ : 181° (W.);  $Kp_{18}$ : 82—83° (v. AUWERS, HINTERSEBER, TREPPMANN, A. 410, 280).  $D_4^{15}$ : 0,8876;  $n_D^{15}$ : 1,4511;  $n_D^{16}$ : 1,454;  $n_D^{17}$ : 1,4592;  $n_D^{18}$ : 1,4642 (v. AU., H., T.). — Geht in 1.3.5-Trimethyl-cyclohexen-(1) über: durch Kochen mit 50%iger Schwefelsäure (W.), durch Erhitzen mit  $KHSO_4$  auf 150° oder durch Behandeln mit  $P_2O_5$  (v. AU., H., T., A. 410, 270).

19. 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanol-(1)  $C_9H_{18}O =$

$H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(CH_3)_2$   
 $CH_3 \cdot C(OH) \cdot CH_2$

a) Linksdrehende Form (genetisch mit rechtsdrehender Fencholsäure verknüpft). B. Aus d-Fenchylamin und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (WALLACH, OLDENBERG, A. 379, 204). — F: 76°;  $Kp$ : 185—187°; sehr flüchtig; sublimiert beim Erhitzen in Nadeln (W., O.). Ist linksdrehend (W., CHALLENGER, A. 388, 61).

b) Inaktive Form. B. Aus 1-Isopropyl-cyclopentan-3-ol und  $CH_3 \cdot MgI$  (WALLACH, CHALLENGER, A. 388, 61). — F: 43—44°.  $Kp$ : 185—186°. Sublimiert in Nadeln. — Gibt beim Erwärmen mit Oxalsäure anscheinend inakt. Apofenchin.

20. 1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopentanol-(3)  $C_9H_{18}O = \begin{array}{l} H_2C \cdot \text{CH}(CH_3) \\ HO \cdot HC \cdot \text{CH}(CH_3) \end{array} C(CH_3)_2$

B. Durch Reduktion von 1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopenten-(2)-on-(4) mit Natrium und Alkohol (LOCQUIN, C. r. 153, 286). — Schwach minzenartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 87°. — Wird durch  $CrO_3$  zu 1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopentan-3-ol oxydiert. — Das Phenylurethan schmilzt bei 113—114°.

21. [ $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-propyl]-cyclobutan, Diäthyl-cyclobutyl-carbinol

$C_9H_{18}O = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$  (S. 24). Gibt bei der Destillation mit krystallisierter Oxalsäure 1.2-Diäthyl-cyclopenten-(1) (?) (KISHNER, AMOSOW, Ж. 37, 518; C. 1905 II, 817; K., Ж. 43, 1150; C. 1912 I, 1002). Gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure x-Brom-1.1-diäthyl-cyclopentan (K.). Bei der Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure und Behandlung des entstandenen Jodids mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht 1.1-Diäthyl-cyclopenten-(2) (K.).

22. [ $\alpha$ -Oxy-isoheptyl]-cyclopropan, Isoamyl-cyclopropyl-carbinol  $C_9H_{18}O =$

$H_2C \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{CH}(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \\ H_2C \end{array}$  B. Aus Isoamyl-cyclopropyl-keton durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (MICHELIS, C. 1912 I, 1105). — Citronenartig riechende, zähe Flüssigkeit.  $Kp_{755}$ : 188—189°.  $D_4^{15}$ : 0,8631.  $n_D^{15}$ : 1,4441. Löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser.

23. [ $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-butyl]-cyclopropan, Äthyl-propyl-cyclopropyl-carbinol

$C_9H_{18}O = \begin{array}{l} H_2C \\ H_2C \end{array} \text{CH} \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  B. Aus Propyl-cyclopropyl-keton und  $C_2H_5 \cdot MgBr$  (MICHELIS, C. 1911 I, 87). — Stark riechende Flüssigkeit.  $Kp_{735}$ : 178—179°.  $D_4^{15}$ : 0,8843.  $n_D^{15}$ : 1,4515. Löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Wasser. — Liefert ein Bromid, das beim Erhitzen mit festem Kali im Rohr auf 150° ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen ( $Kp_{755}$ : 147—149°;  $D_4^{15}$ : 0,7894;  $n_D^{15}$ : 1,4374) gibt.

7. Oxy-Verbindungen  $C_{10}H_{20}O$ .

1. **1.1.4-Trimethyl-cycloheptanol-(3), Tetrahydroeucarveol**  $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot HC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot \begin{matrix} H_2C \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 24). B. Durch Reduktion von Tetrahydroeucarvon mit Natrium in Alkohol (WALLACH, A. 403, 90). Durch Reduktion von Dihydroeucarveol mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (W.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 76° (W.).

2. **[β-Oxy-butyl]-cyclohexan, β-Oxy-α-cyclohexyl-butan, Äthyl-hexahydrobenzyl-carbinol**  $C_{10}H_{20}O = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Cyclohexanol, sek.-Butylalkohol und wasserfreiem Kaliumhydroxyd im Rohr bei 210–220° (GUERBET, C. r. 165, 560; Bl. [4] 23, 79). — Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch.  $Kp_{21}$ : 126–127°.  $D^{20}_4$ : 0,9463;  $D^{20}_D$ : 0,932. — Bei der Oxydation durch Chromsäure entsteht [β-Oxo-butyl]-cyclohexan. — Das Phenylurethan schmilzt bei 76° (G.).

Acetat  $C_{12}H_{22}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp_{31}$ : 129–130° bzw. 131–132° (GUERBET, C. r. 165, 560; Bl. [4] 23, 79).

3. **[γ-Oxy-butyl]-cyclohexan, γ-Oxy-α-cyclohexyl-butan**  $C_{10}H_{20}O = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von Benzalacetone in Äther oder Äthylacetat mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, C. r. 154, 1706; A. ch. [9] 1, 192). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{14}$ : 112°.  $D^{20}_4$ : 0,905.  $n^{20}_D$ : 1,467.

Acetat  $C_{12}H_{22}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ : 116° bis 117°.  $D^{20}_4$ : 0,932;  $n^{20}_D$ : 1,450 (VAVON, C. r. 154, 1706; A. ch. [9] 1, 193).

Allophanat  $C_{12}H_{22}O_4N_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 148° (BÉHAL, Bl. [4] 25, 479; Privatmitt.). Löslichkeit bei 17°: 0,238 g in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol, 0,070 g in 100 cm<sup>3</sup> Äther.

4. **[β-Oxy-isobutyl]-cyclohexan, Dimethyl-hexahydrobenzyl-carbinol**  $C_{10}H_{20}O = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus Cyclohexylacetone und  $CH_3 \cdot MgI$  (WALLACH, A. 394, 378). — Terpeneolartig riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 208°.  $D^{20}_D$ : 0,902.  $n^{20}_D$ : 1,4627.

5. **1-tert.-Butyl-cyclohexanol-(4)**  $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_3C \cdot HC \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot OH$ . B. Durch Hydrierung von p-tert.-Butyl-phenol in Gegenwart von Nickel bei einer 160° nicht übersteigenden Temperatur (DARZENS, ROST, C. r. 152, 608). — Riecht nach Cedern-campher. F: 83°.  $Kp_{15}$ : 110–115°.

6. **1-Methyl-3-propyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{10}H_{20}O = H_2C \cdot \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH(OH) \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht bei der Reduktion von 1-Methyl-3-propyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, C. r. 159, 78). — Menthol-artig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{25}$ : 115° (korr.). — Bildet ein flüssiges Phenylurethan.

7. **1-Methyl-3-propyl-cyclohexanol-(3)**  $C_{10}H_{20}O = H_2C \cdot \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \end{matrix} \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (vgl. S. 24). B. Aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Propylmagnesiumbromid (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 7, 1085). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{30}$ : 96–98°.  $D^{20}_4$ : 0,9063;  $D^{20}_D$ : 0,8961.  $n_D$ : 1,461. — Spaltet leicht Wasser ab unter Bildung von 1-Methyl-3-propyl-cyclohexen-(2 oder 3) oder einem Gemisch beider. — Das Phenylurethan schmilzt bei 112°.

Acetat  $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Fruchtartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{30}$ : 108–110°;  $D^{20}_4$ : 0,9387;  $D^{20}_D$ : 0,9248;  $n_D$ : 1,454 (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 7, 1085).

8. **1-Methyl-3-propyl-cyclohexanol-(4)**  $C_{10}H_{20}O = H_2C \cdot \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH(OH) \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht bei der Reduktion von 1-Methyl-3-propyl-cyclohexanon-(4) mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, C. r. 159, 78). — Menthol-artig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 112° (korr.). — Bildet ein flüssiges Phenylurethan.

9. **1-Methyl-2 (oder 4)-propyl-cyclohexanol-(3)**  $C_{10}H_{20}O = H_2C \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH(OH) \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot CH \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (vgl. S. 24). B. Entsteht durch Reduktion von 1-Methyl-2 (oder 4)-propyl-cyclohexanon-(3) mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, C. r. 159, 78). — Mentholartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{17}$ : 107–108° (korr.). — Bildet ein flüssiges Phenylurethan.

10. **1-Methyl-3-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexan, m-Menthanol-(8).**  
**Dihydrosilveterpineol**  $C_{10}H_{20}O = H_3C < \begin{smallmatrix} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ CH(CH_3) & CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .

a) Rechtsdrehendes m-Menthanol-(8) aus optisch-aktivem 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexan (erstes Ausgangsmaterial Pulegon). B. Aus optisch-aktivem 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexan und  $CH_3 \cdot MgI$  (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *Soc.* 103, 1239; A. 399, 170). — Kp: 206–209°.  $D^{20}_D$ : 0,9100.  $n^{20}_D$ : 1,4663.  $[\alpha]_D$ : +1,96° (in Methanol). — Liefert bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Essigsäure rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3). — Das Phenylurethan schmilzt bei 82–83°.

b) Rechtsdrehendes m-Menthanol-(8) aus Silveterpineol. Zur Konstitution vgl. HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *Soc.* 103, 1237, 1238; A. 399, 167. — B. Aus Silveterpineol durch Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (W., A. 381, 61). — Kp: 206–208°.  $D^{18}_D$ : 0,9090;  $n^{18}_D$ : 1,4645 (W.).  $[\alpha]_D$ : +10,35° (H., P., W.). — Wird durch  $CrO_3$  in Essigsäure zu dl-1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Aceton oxydiert (H., P., W.). Bei der Einw. von Schwefelsäure wird Wasser abgespalten (H., P., W., A. 399, 168). — Das Phenylurethan schmilzt bei 71–74° (W.). 77° (H., P., W., A. 399, 171) und zeigt  $[\alpha]_D$ : +12,85° (in Äther) (H., P., W., A. 399, 171).

11. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(1), p-Menthanol-(1), tert.**  
**Carvomenthol**  $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot (HO)C < \begin{smallmatrix} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ CH_2 & CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 26). B. Bei Reduktion von β-Terpineol mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, A. 381, 58). — Kp: 208–209°.  $D^{20}_D$ : 0,9000.  $n^{20}_D$ : 1,4619. — Liefert beim Erwärmen mit  $ZnCl_2$  inaktives p-Menthen-(1). — Das Phenylurethan schmilzt bei 100–101° (W.). Chromat  $C_{20}H_{38}O_4Cr = (C_{10}H_{19}O)_2CrO_2$ . B. Aus Chromtrioxyd und p-Menthanol-(1) in niedrig siedendem Petroläther (WIENHAUS, B. 47, 325). — Dunkelbraunrotes Öl.

12. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(2), p-Menthanol-(2), Hexahydrocarvacrol, Carvomenthol, Tetrahydrocarveol**  $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ CH(OH) & CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ .

a) **Aktive Carvomenthole aus Carvenon**  $C_{10}H_{20}O$  (S. 26). B. Schwach aktive Carvomenthole ( $[\alpha]_D$ : +1,8°) erhielt PAOLINI (R. A. L. [5] 28 II, 85, 136) aus dl-Carvomenthol über den sauren Phthalsäureester und dessen Strychninsalz.

b) **Links-drehendes Carvomenthol aus d-Carvon**  $C_{10}H_{20}O$ . B. Durch Reduktion von d-Carvon mit Wasserstoff in Gegenwart von viel Platin (VAVON, C. r. 153, 70; vgl. auch WALLACH, A. 381, 65; IPATJEW, BALATSCINSKI, Ж. 43, 1755; B. 44, 3461). — Kp: 217° bis 218°;  $D^{20}_D$ : 0,908;  $n^{20}_D$ : 1,4648;  $[\alpha]_{578}$ : –24,7°;  $[\alpha]_{436}$ : –47,4° (V.). — Einw. von  $B_2O_3$  bei 200°: MERESHKOWSKI, Ж. 45, 1687; C. 1914 I, 1425; Einw. von Tonerde unter Druck bei 365°: I., B.

Acetat  $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{18}O \cdot CO \cdot CH_3$ . Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 230° bis 231°;  $D^{20}_D$ : 0,928;  $n^{20}_D$ : 1,4477;  $[\alpha]_{578}$ : –27,6°;  $[\alpha]_{436}$ : –52,4° (VAVON, C. r. 153, 70).

Allophanat  $C_{15}H_{25}O_3N_3 = C_{10}H_{18}O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 192,5° (BÉHAL, Bl. [4] 25, 479; Privatmitt.). Löslichkeit: 0,228 g in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol bei 17°, 0,0264 g in 100 cm<sup>3</sup> Äther bei 16°.

c) **Inaktives Carvomenthol aus Pinolhydrat**  $C_{10}H_{20}O$ . B. Entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion von Pinolhydrat mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium (WALLACH, A. 414, 198). — Gibt bei der Oxydation inakt. Carvomenthon (Schmelzpunkt des Semicarbazons 174°).

d) **Derivat eines inakt. Carvomenthols aus Isopinoldibromid.**

**1,6-Dibrom-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(2), 1,6-Dibrom-p-menthanol-(2), Dihydroisopinoldibromid**  $C_{10}H_{18}OBr_2 = CH_3 \cdot BrC < \begin{smallmatrix} CHBr & CH_3 \\ | & | \\ CH(OH) & CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Hydrierung von Isopinoldibromid in Gegenwart von Palladium (OTTMERS, vgl. BOESCH, HELMBÜCKER, B. 48, 850).

e) **Carvomenthol aus Carvenol**  $C_{10}H_{20}O$ . B. Ein (vermutlich inaktives) Carvomenthol entsteht bei der Hydrierung von Carvenol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, A. 414, 203). — Gibt bei der Oxydation inakt. Carvomenthon (Schmelzpunkt des Semicarbazons 174°).

13. 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3), p-Menthanol-(3), Hexahydrothymol, Menthol  $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{OH}) \end{array} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ .

a) l-Menthol, natürliches Menthol  $C_{10}H_{20}O =$

$CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{OH}) \end{array} > CH \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 28). Zur Konfiguration vgl. KURSSANOW, *Ж.* 46, 829; *C.* 1915 I, 893. Natürliches l-Menthol ist sterisch einheitlich (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 117).

Vorkommen und Bildung. V. Das Öl von *Mentha piperita* aus Zentral- und Süd-Rußland enthält 43,6—45,3% freies Menthol (FIGULEWSKI, *Ж.* 51, 69; *C.* 1923 IV, 462). Mentholgehalt von Pfefferminzölen verschiedener Herkunft: SCHIMMEL & Co., *C.* 1911 II, 1802. — B. Entsteht durch aufeinanderfolgende Einw. von Magnesium und Sauerstoff auf „beständiges“ sekundäres Menthylchlorid in Äther, neben anderen Produkten (KURSSANOW, *Ж.* 46, 821; *C.* 1915 I, 893). Entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion von Pulegon mit Natrium und Alkohol (PAOLINI, *R. A. L.* [5] 28 II, 190, 237; vgl. a. SKWORZOW, *J. pr.* [2] 84, 424), bei der gleichen Reaktion in Gegenwart von Wasser als Hauptprodukt (H. MÜLLER, *D. R. P.* 376474; *C.* 1923 IV, 1008; *Frdl.* 14, 1439; vgl. *C.* 1929 I, 156).

Physikalische Eigenschaften. l-Menthol kristallisiert in 4 Formen;  $\alpha$ -Form: F: 42,5° (WRIGHT, *Am. Soc.* 39, 1515), 43° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 118), 44° (PAOLINI, *R. A. L.* [5] 28 II, 192, 237);  $\beta$ -Form: F: 35,5°;  $\gamma$ -Form: F: 33,5°;  $\delta$ -Form: F: 31,5° (WR.). Erstarrungspunkt: MELDRUM, *Chem. N.* 111, 229; vgl. a. WR., *Am. Soc.* 39, 1518. Die  $\alpha$ -Form ist die einzige Form, die zwischen 0° und ihrem Schmelzpunkt beständig ist; die  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Form gehen beim Aufbewahren in die  $\alpha$ -Form über, wobei die  $\delta$ -Form sich zuerst in die  $\beta$ -Form umwandelt; bei höherer Temperatur wandelt sich die  $\delta$ -Form direkt in die  $\alpha$ -Form um (WR.). Kristallographische und optische Angaben über die 4 Formen: WR. Volumenänderung der stabilen und einer instabilen Form beim Schmelzen: R. MÜLLER, *Ph. Ch.* 86, 234; Volumenänderung der stabilen Form beim Schmelzen unter Druck: BRIDGMAN, *Phys. Rev.* [2] 6 [1915], 30. Druckabhängigkeit des Schmelzpunkts für Drucke bis 2450 kg/cm<sup>2</sup>: BLOCK, *Ph. Ch.* 82, 413. —  $Kp_{760}$ : 215,7°;  $Kp_{100}$ : 145,2°;  $Kp_{20}$ : 111,0°;  $Kp_{10}$ : 98,2° (BRAUER, vgl. C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Militz 1923], S. 295);  $Kp_{25}$ : 111° (SCHEUER, *Ph. Ch.* 73, 517);  $Kp_{760}$ : 215—216° (KURSSANOW, *Ж.* 46, 821; *C.* 1915 I, 893). Kondensation von übersättigten Menthol-Dämpfen: BECKER, *Ph. Ch.* 78, 54. D: zwischen 20° (0,9007) und 180° (0,7760): KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 46; zwischen 55,6° (0,869) und 99,0° (0,837): SCH., *Ph. Ch.* 72, 550. Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMITSCHUSHNY, *Ж.* 45, 1034; *C.* 1913 II, 1725. Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung: R. MÜLLER, *Ph. Ch.* 86, 235. Schmelzwärme: 18,9 cal/g (M.).  $n_D^{25}$ : 1,458 (unterkühlte Schmelze) (WRIGHT, *Am. Soc.* 39, 1517).  $n_D$ : zwischen 35° (—43,90°) und 197° (—35,60°) (l = 10 cm): KE., Pr., *Soc.* 107, 60;  $[a]_D^{25}$ : —41,98° (SCH., *Ph. Ch.* 72, 577);  $n_{H_2}^{25}$  gelb: —46,12°;  $n_{H_2}^{25}$  grün: —52,08°;  $n_{H_2}^{25}$  violett: —86,54° (l = 10 cm) (KE., Pr.); optische Drehung bei verschiedenen Wellenlängen und Temperaturen: KE., Pr.; SCH.  $[a]_D$ : —49,44° (in Alkohol; c = 5,0) (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 118), —49,70° (in Alkohol; c = 4,8) (PAOLINI, *R. A. L.* [5] 28 II, 192, 237), —49,83° (in Alkohol; c = 0,09) (KURSSANOW, *Ж.* 46, 821; *C.* 1915 I, 893);  $[a]_D^{25}$ : —48,91° (in Chloroform; c = 5) (HILDEBRICH, *Soc.* 101, 198);  $[a]_D$ : —46,58° (in Benzol; p = 10) (RUPF, *A.* 409, 341);  $[a]_D^{25}$ : —47,16° (in Phenol; p = 25), —48,96° (in Eugenol; p = 10); optisches Drehungsvermögen von Menthol in Phenol-Eugenol-Gemischen und Abhängigkeit der Drehung in Phenol, Eugenol und Phenol-Eugenol-Gemischen von der Konzentration: v. FRIEDRICH, *Ar.* 257, 73;  $a_D^{25}$ : —19,00° (Anfangswert), —23,02° (Endwert) (l = 10 cm; in Chloral; p = 9,6) (PATTERSON, Mc MILLAN, *Soc.* 101, 793); optisches Drehungsvermögen von Menthol-Lösungen für verschiedene Wellenlängen: in Alkohol, CS<sub>2</sub>, Benzol: KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 36, 52; in Benzol: R.; in Nitrobenzol, Naphthalin, Anethol und Urethylan: SCHEUER, *Ph. Ch.* 72, 582; in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: GROSSMANN, *Ph. Ch.* 73, 161. — 1000 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur ca. 0,4 g (ISHIZAKA, *Ar. Ph.* 75, 220); Löslichkeit in wäßr. Natriumphenolat-Lösung: NEUBERG, *Bio. Z.* 76, 128. Thermische Analyse der binären Systeme mit Äthylbromid, Benzol und Nitrobenzol: DAHMS, *Ann. Phys.* [N. F.] 54, 504; mit Nitrobenzol (Eutektikum bei 2,6° und 8,78 Mol.-% Menthol), Naphthalin (Eutektikum bei 31,7° und 83 Mol.-% Menthol), Anethol und Urethylan (Eutektikum bei 32,15° und 80 Mol.-% Menthol): SCHEUER, *Ph. Ch.* 72, 532—537, 605—608; mit Salol: BELLUCCI, *R. A. L.* [5] 21 II, 615; *G.* 43 I, 526; mit Acetanilid: QUERCHIG, CAVAGNARI, *C.* 1913 I, 560. Dichte von Lösungen in Phenol, Eugenol und Phenol-Eugenol-Gemischen: v. FRIEDRICH, *Ar.* 257, 73. Dichte, Ausdehnung und Viscosität der binären Gemische mit Nitrobenzol, Naphthalin, Anethol und Urethylan: SCH., *Ph. Ch.* 72, 558. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: ISHIZAKA, *Ar. Ph.* 75, 220;

BERGZELLER, *Bio. Z.* 66, 178, 204; 84, 77. Über das „Tanzen“ auf der Wasser-Oberfläche vgl. GEFFERT, *C.* 1919 I, 684.

**Chemisches Verhalten.** Beim Leiten über Kupfer bei 300° entsteht Menthon (NEAVE, *Soc.* 101, 514). (Teilweise inaktiviertes ..... p-Menthen-(3) entsteht aus Menthol ..... durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure .... (KONOWALOW, *Ж.* 32, 76; *C.* 1900 I, 1101)); ferner durch Destillation mit etwas konz. Schwefelsäure (SENDERENS, *C. r.* 154, 1170; *A. ch.* [9] 18, 143), durch langsame Destillation mit 1% Jod (BROOKS, HUMPHREY, *Am. Soc.* 40, 842), durch Einw. von Oxalylchlorid (ADAMS, WEEKS, *Am. Soc.* 38, 2518) sowie beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure (WUYTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 26 [1912], 306). Wasserabspaltung durch Erhitzen mit  $B_2O_3$  im Rohr auf 200°: MERESHKOWSKI, *Ж.* 45, 1686; *C.* 1914 I, 1425. Gibt beim Erwärmen mit Acetobromglucose in Gegenwart von Chinolin die Tri- und Tetraacetylderivate des  $\alpha$ - und  $\beta$ l-Menthyl-glucosids (E. FISCHER, BERGMANN, *B.* 50, 713). — Zusammenstellung der Literatur über pharmakologische Wirkung des Menthols: J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie Abt. II, Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1300; vgl. a. SCHWALB, *Ar. Pth.* 70, 101; JOACHIMOGLU, *Ar. Pth.* 80, 278; PETROWA, *H.* 74, 429. Hämolytische Wirkung: ISHIZAKA, *Ar. Pth.* 75, 228. — Prüfung von Menthol auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 424.

Das Phenylurethan schmilzt bei 111—112° (WEEHUIZEN, *R.* 37, 268; *C.* 1919 III, 429).  $[\alpha]_D$ : —76,91° (in Chloroform; c = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 54).

$C_{10}H_{19} \cdot O \cdot MgI$ . B. Aus l-Menthol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, *Ж.* 45, 1912; *C.* 1914 I, 1826). Bildungswärme: TSCH., *Ж.* 45, 1920; *C.* 1914 I, 1827. Wärmetönung beim Anlagern von 1 und 2 Mol Menthol: TSCH., *Ж.* 45, 1912.

Mentholglucuronsäure  $C_{16}H_{25}O_7$  (*S.* 31) s. Syst. No. 2617.

#### Funktionelle Derivate des l-Menthols.

**Methoxymethyl-l-menthyl-äther**  $C_{12}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus l-Menthol und Chlordimethyläther in Toluol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 242421; *C.* 1913 I, 298; *Frdl.* 10, 1102). — Kp.: 100—102°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Spaltet mit Mineralsäuren Formaldehyd ab.

**Chlormethyl-l-menthyl-äther**  $C_{11}H_{21}OCl = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2Cl$  (*S.* 32).

*S.* 32, Z. 17 v. o. statt: „ $C_{10}H_{19} \cdot CH_2 \cdot O \cdot R$ “ lies: „ $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot R$ “.

**Ameisensäure-l-menthyl-ester, [l-Menthyl]-formiat**  $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CHO$  (*S.* 32). B. Aus Mentholmagnesiumjodid  $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot MgI$  und Ameisensäureäthylester in siedendem Äther (STADNIKOW, *Ж.* 48, 1875; *C.* 1923 I, 1579). — Kp.: 110°.

**Essigsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-acetat**  $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot C \cdot CH_3$  (*S.* 32). B. Durch Erwärmen von Mentholmagnesiumjodid in absol. Äther mit Athylacetat (STADNIKOW, *Ж.* 47, 1116; *C.* 1916 I, 1067). — Kp.: 113° (Str.). Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, *C.* 1918 II, 597.  $D_4^{20}$ : 0,9244;  $D_4^{30}$ : 0,8626 (COHEN, *Soc.* 99, 1061).  $D_4^0$  zwischen 17° (0,9287) und 132° (0,8294); KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 60.  $[\alpha]_D^{25}$ : —77,6°;  $[\alpha]_D^{30}$ : —76,5° (C.);  $a_D$  zwischen 16,5° (—73,82°) und 167° (—62,14°) (l = 10 cm) und optische Drehung für verschiedene andere Wellenlängen und Temperaturen: K., P. Rotationsdispersion von Lösungen in  $CS_2$  und Alkohol: K., P., *Soc.* 107, 52.

**Chloressigsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-chloracetat**  $C_{12}H_{21}O_2Cl = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot C \cdot CH_2Cl$  (*S.* 32). B. Man schmilzt Menthol mit Chloressigsäure zusammen, sättigt die Schmelze mit HCl und erhitzt auf dem Wasserbade (FRANKLAND, BARROW, *Soc.* 105, 992). Aus Mentholmagnesiumbromid und Chloressigsäureäthylester in siedendem Äther (FR., B.). Entsteht in geringer Menge aus Mentholnatrium und Chloressigsäureäthylester in Toluol bei 100° (FR., B.). — Prismen (aus Alkohol). F: 39—41°; Kp.: 137° (FR., B.).  $D_4^{20}$ : 1,041;  $D_4^{30}$ : 0,9760 (COHEN, *Soc.* 99, 1061);  $D_4^0$  zwischen 38,2° (1,0234) und 95° (0,9735); FR., B.  $[\alpha]_D^{25}$ : —75,1°;  $[\alpha]_D^{30}$ : —72,8° (C.);  $[\alpha]_D^0$  zwischen 13,5° (—76,54°) und 99,5° (—73,66°); FR., B. — Gibt mit konzentriertem wässrigem Ammoniak im Rohr bei 90—100° Triglykolamid-säure-tri-l-menthylester (FR., O'SULLIVAN, *Soc.* 101, 288).

**Dichloressigsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-dichloracetat**  $C_{12}H_{20}O_2Cl_2 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot C \cdot CHCl_2$  (*S.* 33). B. Beim Erwärmen von l-Menthol mit Dichloracetylchlorid (COHEN, *Soc.* 99, 1061, 1064). — Kp.: 173—174°.  $D_4^{20}$ : 1,114;  $D_4^{30}$ : 1,044.  $[\alpha]_D^{25}$ : —62,8°;  $[\alpha]_D^{30}$ : —61,1°.

**Trichloressigsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-trichloracetat**  $C_{12}H_{19}O_2Cl_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot C \cdot CCl_3$  (*S.* 33). B. Beim Erwärmen von l-Menthol mit Trichloracetylchlorid (COHEN, *Soc.* 99, 1061, 1064). — Nadeln. F: 23°. Kp.: 149°.  $D_4^{20}$ : 1,181;  $D_4^{30}$ : 1,110.  $[\alpha]_D^{25}$ : —58,5°;  $[\alpha]_D^{30}$ : —58,8°.

**Bromessigsäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-bromacetat  $C_{13}H_{21}O_2Br = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2Br$  (S. 33).  $Kp_{12}$ : 146–147° (COHEN, Soc. 99, 1061, 1064);  $Kp_{40}$ : 177–178° (CHRISTOPHER, HILDITCH, Soc. 101, 204, 207).  $D_4^{20}$ : 1,217;  $D_4^{25}$ : 1,123;  $[a]_D^{25}$ : –61,3°;  $[a]_D^{20}$ : –60,7° (C.);  $[a]_D^{25}$ : –63,20° (in Chloroform;  $c = 2,5$ ) (CHR., H.).

**Jodessigsäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-jodacetat  $C_{13}H_{21}O_2I = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2I$  (S. 33). B. Beim Kochen von Bromessigsäure-1-menthylester mit KI in Methanol (COHEN, Soc. 99, 1061, 1064). —  $Kp_{12}$ : 161–162°.  $D_4^{20}$ : 1,376;  $D_4^{25}$ : 1,299.  $[a]_D^{25}$ : –49,0°;  $[a]_D^{20}$ : –47,6°.

**Nitroessigsäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-nitroacetat  $C_{13}H_{21}O_4N = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2NO_2$ . B. Aus Jodessigsäure-1-menthylester und  $AgNO_3$  bei 120° in 6 Stdn. (COHEN, Soc. 99, 1061, 1064). — Gelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ : 170° (teilweise Zersetzung).  $D_4^{20}$ : 1,128.  $[a]_D^{25}$ : –66,9°.

**Propionsäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-propionat  $C_{13}H_{23}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 33). B. Durch Erhitzen von 1-Menthol-Magnesiumjodid mit Propionsäure-äthylester in absol. Äther (STADNIKOW, ZK. 47, 1116; C. 1918 I, 1067). —  $Kp_{12}$ : 122–123° (St.). Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, C. 1918 II, 597.

**$\alpha$ -Chlor-propionsäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-[ $\alpha$ -chlor-propionat]  $C_{13}H_{23}O_2Cl = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Chlor-propionsäurechlorid und 1-Menthol (COHEN, Soc. 99, 1061, 1064). —  $Kp_{12}$ : 139°.  $D_4^{20}$ : 1,011;  $D_4^{25}$ : 0,9475.  $[a]_D^{25}$ : –62,9°;  $[a]_D^{20}$ : –62,1°.

**$\beta$ -Chlor-propionsäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-[ $\beta$ -chlor-propionat]  $C_{13}H_{23}O_2Cl = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor-propionsäurechlorid und 1-Menthol (COHEN, Soc. 99, 1061, 1065). —  $Kp_{20}$ : 151°.  $D_4^{20}$ : 1,025;  $D_4^{25}$ : 0,9625.  $[a]_D^{25}$ : –62,6°;  $[a]_D^{20}$ : –58,8°.

**$\alpha$ -Brom-propionsäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-[ $\alpha$ -brom-propionat]  $C_{13}H_{23}O_2Br = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH_3$  (S. 33). B. Aus  $\alpha$ -Brom-propionätylbromid und 1-Menthol (COHEN, Soc. 99, 1061, 1065). —  $Kp_{12}$ : 147–149° (C.);  $Kp_{30}$ : 164° (CHRISTOPHER, HILDITCH, Soc. 101, 204, 207).  $D_4^{20}$ : 1,180;  $D_4^{25}$ : 1,109;  $[a]_D^{25}$ : –54,4°;  $[a]_D^{20}$ : –53,4° (C.);  $[a]_D^{25}$ : –57,4° (in Chloroform;  $c = 2,5$ ) (CHR., H.).

**$\alpha$ -Jod-propionsäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-[ $\alpha$ -jod-propionat]  $C_{13}H_{23}O_2I = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CHI \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-propionsäure-1-menthylester bei 1½-tägigem Erhitzen mit KI (COHEN, Soc. 99, 1061, 1065). — Kristalle. F: 49°.  $Kp_{12}$ : 161–162°.  $D_4^{20}$ : 1,324;  $D_4^{25}$ : 1,247.  $[a]_D^{25}$ : –42,8°;  $[a]_D^{20}$ : –42,0°.

**Buttersäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-butyrat  $C_{14}H_{25}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 33). Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, C. 1918 II, 597.  $[a]_D^{25}$ : –69,66°; optisches Drehungsvermögen für verschiedene Wellenlängen: RUPE, A. 409, 341.

**$\alpha$ -Brom-buttersäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-[ $\alpha$ -brom-butytrat]  $C_{14}H_{25}O_2Br = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Menthol und  $\alpha$ -Brom-buttersäurebromid in siedendem Chloroform (CHRISTOPHER, HILDITCH, Soc. 101, 204, 207). — Öl.  $Kp_{30}$ : 174°.  $[a]_D^{25}$ : –53,58° (in Chloroform;  $c = 2,5$ ).

**n-Valeriansäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-n-valerianat  $C_{15}H_{25}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 33). Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, C. 1918 II, 597.

**$\alpha$ -Brom-n-valeriansäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-[ $\alpha$ -brom-n-valerianat]  $C_{15}H_{25}O_2Br = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-n-valeriansäurechlorid und 1-Menthol bei 100° (CHRISTOPHER, HILDITCH, Soc. 101, 204, 207). — Öl.  $Kp_{25}$ : 180° bis 185°.  $[a]_D^{25}$ : –51,46° (in Chloroform;  $c = 2,5$ ).

**Isovaleriansäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-isovalerianat  $C_{15}H_{25}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$  (S. 33). Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, C. 1918 II, 597.  $[a]_D^{25}$ : –65,18°; optisches Drehungsvermögen für verschiedene Wellenlängen: RUPE, A. 409, 341. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: RUPE, SILBERSTROM, A. 414, 102, 104.

**$\alpha$ -Brom-n-capronsäure-1-menthylester**, [1-Menthyl]-[ $\alpha$ -brom-n-capronat]  $C_{16}H_{27}O_2Br = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-n-capronsäurechlorid und 1-Menthol bei 100° (CHRISTOPHER, HILDITCH, Soc. 101, 204, 207). — Öl.  $Kp_{30}$ : 185–190°.  $[a]_D^{25}$ : –48,06° (in Chloroform;  $c = 2,5$ ).

**Diäthylessigsäure-1-menthylester**  $C_{16}H_{29}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH(CH_2CH_3)_2$ . B. Man erhitzt 1-Menthol mit Diäthylacetylchlorid auf 80–80° (KALLE & Co., D. R. P. 273850; C. 1914 I, 1863; *Frdl.* 12, 707). — Schwach riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 271–273°.

**Diäthylbromessigsäure-1-menthylester**  $C_{16}H_{29}O_2Br = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CBr(CH_2CH_3)_2$ . B. Aus 1-Menthol und Diäthylbromacetylchlorid (KALLE & Co., D. R. P. 273850; C. 1914 I, 1863; *Frdl.* 12, 707). Aus Diäthylessigsäure-1-menthylester und Brom (K. & Co.). — Fast geruchlose und geschmacklose Flüssigkeit.  $Kp_{45}$ : 197–199°;  $Kp_{30-45}$ : 213–218°.



**$\beta\beta$ -Diäthyl-propionsäure-l-mentylester**  $C_{17}H_{32}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$ . B. Aus  $\beta\beta$ -Diäthyl-propionylchlorid und l-Menthol in Gegenwart von Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 222809; C. 1910 II, 254; *Frdl.* 10, 1162). — Flüssigkeit.  $K_{p12}$ : 155°.

**Dipropylbromessigsäure-l-mentylester**  $C_{18}H_{33}O_2Br = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CBr(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . Ölige Flüssigkeit.  $K_{p20}$ : 205—207° (KALLE & Co., D. R. P. 273850; C. 1914 I, 1863; *Frdl.* 12, 707).

**Myristinsäure-l-mentylester, [l-Menthyl]-myristinat**  $C_{24}H_{46}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$ . B. Aus Myristinsäurechlorid und l-Menthol bei 100° (HILDITCH, *Soc.* 101, 198, 201). — Prismen (aus Alkohol). F: 32°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —42,83° (in Chloroform; c = 5), —43,41° (in Alkohol; c = 5).

**$\alpha$ -Brom-myristinsäure-l-mentylester, [l-Menthyl]- $[\alpha$ -brom-myristinat]**  $C_{24}H_{45}O_2Br = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$ . Tafeln (aus Alkohol). F: 26° (CHRISTOPHER, HILDITCH, *Soc.* 101, 207).  $[\alpha]_D^{20}$ : —36,44° (in Chloroform; c = 2,5).

**Palmitinsäure-l-mentylester, [l-Menthyl]-palmitat**  $C_{26}H_{50}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . B. Aus Palmitinsäurechlorid und l-Menthol bei 100° in 2 Stdn. (HILDITCH, *Soc.* 101, 198, 201). — Prismen (aus Alkohol). F: 36°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —40,17° (in Alkohol; c = 5), —39,79° (in Chloroform; c = 5).

**$\alpha$ -Brom-palmitinsäure-l-mentylester, [l-Menthyl]- $[\alpha$ -brom-palmitat]**  $C_{26}H_{49}O_2Br = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Äther). F: 29—30°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —33,98° (in Chloroform; c = 2,5) (CHRISTOPHER, HILDITCH, *Soc.* 101, 207).

**Stearinsäure-l-mentylester, [l-Menthyl]-stearat**  $C_{28}H_{54}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ . B. Aus Stearinsäurechlorid und l-Menthol bei 100° (HILDITCH, *Soc.* 101, 198, 201). — Tafeln (aus Alkohol). F: 39°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —36,71° (in Chloroform; c = 5), —37,73° (in Alkohol; c = 5).

**Crotonsäure-l-mentylester, [l-Menthyl]-crotonat**  $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CH_3$  (S. 34).  $[\alpha]_D^{20}$ : —85,35°; Drehungsvermögen für andere Wellenlängen: RUPE, A. 409, 341.

**Ölsäure-l-mentylester, [l-Menthyl]-oleat**  $C_{28}H_{52}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ . B. Aus Ölsäurechlorid und l-Menthol in der Wärme (SULZBERGER, *Z. ang. Ch.* 27, 40). — Farbloses Öl.  $K_{p4}$ : ca. 240° (unkorr.). Löslich in Fettlösungsmitteln.

**Oxalsäure-di-l-mentylester, Di-[l-menthyl]-oxalat**  $C_{22}H_{38}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  (S. 35). B. Aus l-Menthol und dem Additionsprodukt von Oxalylchlorid an Pyridin (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* 40, 430). — D: zwischen 19° (unterkühlt?) (0,9849) und 138° (0,8905); KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 60.  $\alpha_D^{20}$  zwischen 20° (unterkühlt?) (—91,86°) und 194° (—76,00°) (l = 10 cm); K., P. Drehungsvermögen für verschiedene Wellenlängen bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln: K., P., *Soc.* 107, 52, 60.

**Cyanessigsäure-l-mentylester**  $C_{15}H_{21}O_2N = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CN$  (S. 35). B. Aus Chloressigsäure-l-mentylester und KCN in siedendem Methanol (RUPE, KAEGI, A. 420, 60). F: 83,5°.  $K_{p10}$ : 155—160°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —80,92° (in Benzol; p = 10,0). Drehungsvermögen in Benzol für verschiedene Wellenlängen: R., K. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol.

**Bernsteinsäure-mono-l-mentylester, Mono-[l-menthyl]-succinat**  $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 35). Nadeln. F: 64°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —64,00° (in Chloroform; p = 5), —57,02° (in Benzol; p = 1,4) (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 119);  $[\alpha]_D^{20}$ : —59,43° (in Benzol; c = 5), —65,65° (in Chloroform; c = 5) (KENYON, P., *Soc.* 107, 54);  $[\alpha]_D^{20}$ : —66,0° (in Chloroform; c = 2), —65,50° (in Aceton; c = 2) (HILDITCH, *Soc.* 99, 220). Drehungsvermögen der Lösungen in Benzol und Chloroform für verschiedene Wellenlängen: K., P.

**Bernsteinsäure-di-l-mentylester, Di-[l-menthyl]-succinat**  $C_{24}H_{42}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$  (S. 35).  $[\alpha]_D^{20}$ : —82,4° (in Chloroform; c = 2,5), —81,4° (in Aceton; c = 2,5) (HILDITCH, *Soc.* 99, 220).

**$\alpha$ - oder  $\alpha'$ -Brom-bernsteinsäure-methylester-l-mentylester**  $C_{15}H_{23}O_4Br = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder  $C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (vgl. den folgenden Artikel). B. Man behandelt Brombernsteinsäureanhydrid mit 1 Mol Methanol, setzt den so erhaltenen Brombernsteinsäure-monomethylester in Benzol mit  $PCl_5$  um und erhitzt das entstandene Brombernsteinsäure-methylesterchlorid mit l-Menthol auf 110—120° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* 109, 229). — Gelbliche Flüssigkeit.  $D_4^{20}$ : 1,210.  $[\alpha]_D^{20}$ : —46,1°.

**$\alpha$ - oder  $\alpha'$ -Brom-bernsteinsäure-methylester-l-mentylester**  $C_{15}H_{23}O_4Br = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder  $C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (vgl. den vorhergehenden



Artikel). *B.* Man sättigt ein Gemisch aus Brombernsteinsäure und 1 Mol Methanol mit HCl, erwärmt auf 70–80°, setzt den so erhaltenen Brombernsteinsäure-monomethylester in Benzol mit  $PCl_5$  um und erhitzt das entstandene Brombernsteinsäure-methylesterchlorid mit l-Menthol auf 110–120° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* 109, 230). —  $D_4^{20}$ : 1,181.  $[\alpha]_D^{20}$ : –49,1°.

**Fumarsäure-mono-l-menthylester**  $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{18} \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben Fumarsäure-di-l-menthylester aus Fumarsäure und l-Menthol bei 120–130° im Rohr (HILDITCH, *Soc.* 99, 220, 223). — Öl. Zersetzt sich bei 200°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –71,25° (in Chloroform;  $c = 2$ ), –69,25° (in Aceton;  $c = 2$ ).

**Fumarsäure-di-l-menthylester**  $C_{24}H_{40}O_4 = C_{10}H_{18} \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{18}$ . *B.* Entsteht neben Fumarsäure-mono-l-menthylester aus Fumarsäure und l-Menthol bei 120–130° im Rohr (HILDITCH, *Soc.* 99, 220, 223). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 55°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –100,6° (in Chloroform;  $c = 2,5$ ), –99,4° (in Aceton;  $c = 2,5$ ).

**Acetylendicarbonsäure-mono-l-menthylester**  $C_{14}H_{20}O_4 = C_{10}H_{18} \cdot O_2C \cdot C:C \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben Acetylendicarbonsäure-di-l-menthylester aus Acetylendicarbonsäure und l-Menthol bei 120–130° im Rohr (HILDITCH, *Soc.* 99, 220, 223). — Nadeln. *F.*: 79°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –67,75° (in Chloroform;  $c = 2$ ), –68,75° (in Aceton;  $c = 2$ ).

**Acetylendicarbonsäure-di-l-menthylester**  $C_{24}H_{38}O_4 = C_{10}H_{18} \cdot O_2C \cdot C:C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{18}$ . *B.* Entsteht neben Acetylendicarbonsäure-mono-l-menthylester aus Acetylendicarbonsäure und l-Menthol bei 120–130° im Rohr (HILDITCH, *Soc.* 99, 220, 223). — Nicht unzersetzt destillierbares Öl.  $[\alpha]_D^{20}$ : –84,2° (in Chloroform;  $c = 2,5$ ), –85,6° (in Aceton;  $c = 2,5$ ).

**Kohlensäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthylester]-[l-menthylester]**  $C_{17}H_{33}O_3N = C_{10}H_{18} \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus [l-Menthyl]-kohlendichlorid und  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 263). — Flüssigkeit. *Kp.*: 179–180°. — Zerfällt bei langem Kochen in l-Menthol,  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol, Kohlensäurebis-[ $\beta$ -diäthylamino-äthylester] und Di-l-menthyl-carbonat. —  $C_{17}H_{33}O_3N + HCl$ . Nadeln (aus Essigester). *F.*: 142°. Leicht löslich in Wasser.

**Kohlensäure-l-menthylester-chlorid, [l-Menthyl]-kohlendichlorid**  $C_{11}H_{19}O_2Cl = C_{10}H_{18} \cdot O \cdot COCl$  (*S.* 36). *B.* Beim Einleiten von Phosgen in l-Menthol unter Kühlung mit einer Kältemischung (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 263). Aus l-Menthol und Phosgen in Benzol in Gegenwart von wasserfreiem  $K_2CO_3$  (MERCK, *D. R. P.* 251805; *C.* 1912 II, 1503; *Frdl.* 11, 84). — *Kp.*: 96° (*M.*); *Kp.*: 106–109° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 118); *Kp.*: 105–106° (*Et.*, *R.*).

**Kohlensäure-l-menthylester-amid, Carbamidsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-carbamat, „Mentholurethan“**  $C_{11}H_{21}O_3N = C_{10}H_{18} \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$  (*S.* 36). *B.* {Aus l-Menthol oder Mentholnatrium . . . (v. HEYDEN Nachf., *D. R. P.* 58129; *Frdl.* 3, 851); vgl. a. FEIST, *B.* 45, 955}. Beim Erhitzen von Styrylisocyanat mit l-Menthol auf 130° (FORSTER, STÖTTER, *Soc.* 99, 1339). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 162–163° (*Fo.*, *St.*), 165° (*FEL.*). Unlöslich in Petroläther (*FEL.*).

**Kohlensäure-[l-menthylester]-[ $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl-amid] vom Schmelzpunkt 147–148°, „Chloralmentholurethan“ vom Schmelzpunkt 147–148°**  $C_{13}H_{23}O_3NCl_3 = C_{10}H_{18} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot OCl_2$ . *B.* Entsteht neben „Chloralmentholurethan“ vom Schmelzpunkt 124–125° beim Erwärmen von „Mentholurethan“ mit Chloral auf dem Wasserbad (FEIST, *B.* 45, 956). — Krystalle (aus Aceton + Wasser). *F.*: 147–148°. — Zerfällt bei der Vakuumdestillation in Chloral und „Mentholurethan“.

**Kohlensäure-[l-menthylester]-[ $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl-amid] vom Schmelzpunkt 124–125°, „Chloralmentholurethan“ vom Schmelzpunkt 124–125°**  $C_{13}H_{23}O_3NCl_3 = C_{10}H_{18} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot OCl_2$ . *B.* Entsteht neben „Chloralmentholurethan“ vom Schmelzpunkt 147–148° beim Erwärmen von „Mentholurethan“ mit Chloral auf dem Wasserbad (FEIST, *B.* 45, 956). — Krystalle (aus Chloroform). *F.*: 124–125°. Leichter löslich als die Form vom Schmelzpunkt 147–148°. — Zerfällt bei der Vakuumdestillation in Chloral und „Mentholurethan“.

**Kohlensäure-[l-menthylester]-[ $\alpha$ -brom-isovaleryl-amid], N-[ $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-carbamidsäure-l-menthylester**  $C_{16}H_{29}O_3NBr = C_{10}H_{18} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Man erwärmt Carbamidsäure-l-menthylester mit  $\alpha$ -Brom-isovalerylbromid bei Gegenwart von Dimethylanilin (J. D. RIEDEL, *D. R. P.* 263018; *C.* 1918 II, 729; *Frdl.* 11, 944). — *F.*: 146–147°.

**Allophansäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-allophanat**  $C_{15}H_{29}O_3N_2 = C_{10}H_{18} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Verseifung von Cyanamid-carbonsäure-l-menthylester mit Salzsäure (*D.*: 1,19) (MERCK, *D. R. P.* 248164; *C.* 1912 II, 210; *Frdl.* 11, 893). Beim Einleiten

von HOCN in eine äther. Lösung von 1-Menthol (BÉHAL, *Bl.* [4] 25, 475). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (M.), 213° (B.). Bei 18° lösen 100 cm<sup>3</sup> Alkohol 0,14 g, 100 cm<sup>3</sup> Äther 0,07 g (B.).

**Cyanamid-carbonsäure-1-menthylester**  $C_{13}H_{20}O_2N_2 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ . B. Aus Chlorameisensäure-1-menthylester und Cyanamid in schwach alkalischer Lösung (MERCK, D. R. P. 247453; C. 1912 II, 162; *Frdl.* 11, 118). — Farbloses Öl. — Natriumsalz. Stark hygroscopische Nadeln. — Silbersalz. Nadeln.

**Dithiokohlensäure-S-methylester-O-1-menthylester, [1-Menthyl]-xanthogen-säure-methylester**  $C_{13}H_{22}OS_2 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$  (S. 37). D<sub>20</sub>: 1,037 (unterkühlt);  $[\alpha]_D^{20}$ : —64,8° (unterkühlt) (TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *A. ch.* [8] 22, 141). Optisches Drehungsvermögen der unterkühlten Substanz bei 20° zwischen 473 und 657 mμ und der in Toluol gelösten Substanz bei 20° zwischen 452 und 673 mμ: TSCH., O. Drehungsvermögen der Lösungen in Toluol und Essigsäureäthylester bei Temperaturen zwischen —36,6° und +80,6° bzw. —47,6° und +49,2° für Wellenlängen zwischen 486 und 656 mμ: TSCH., PASTANOGOW, *Ph. Ch.* 85, 564; vgl. a. TSCH., O., *Ph. Ch.* 74, 504. Ultraviolettes Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: TSCH., O., *Ph. Ch.* 85, 485.

**Dithiokohlensäure-S-äthylester-O-1-menthylester, [1-Menthyl]-xanthogen-säure-äthylester**  $C_{15}H_{24}OS_2 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$  (S. 37). D<sub>20</sub>: 1,020.  $[\alpha]_D^{20}$ : —60,3°. Optisches Drehungsvermögen der reinen Substanz und der Lösung in Toluol bei 20° zwischen 517 und 657 mμ: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *A. ch.* [8] 22, 142.

**Äthylen-bis-[1-menthyl-xanthogenat]**  $C_{24}H_{40}O_4S_4 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$ . Optisches Drehungsvermögen in Toluol für Wellenlängen zwischen 478 und 657 mμ: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 487, 495. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: TSCH., O.

**Trimethylen-bis-[1-menthyl-xanthogenat]**  $C_{26}H_{44}O_4S_4 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$ . Optisches Drehungsvermögen in Toluol für Wellenlängen zwischen 478 und 675 mμ: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 487, 496. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: TSCH., O.

**Methylen-bis-[1-menthyl-xanthogenat]**  $C_{23}H_{40}O_4S_4 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$ . Dichte einiger Lösungen in Toluol und optisches Drehungsvermögen in Toluol zwischen —22° und +80,4° für Wellenlängen zwischen 486 und 656 mμ: TSCHUGAJEW, PASTANOGOW, *Ph. Ch.* 85, 566; Drehungsvermögen in Toluol und CS<sub>2</sub> bei 20° für Wellenlängen zwischen 486 und 683 mμ bzw. 486 und 657 mμ: TSCH., OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 495. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: TSCH., O., *Ph. Ch.* 85, 487.

**O-[1-Menthyl]-thiokohlensäure-[1-menthyl]-xanthogensäure-anhydrid, [1-menthyl]-xanthogensäure-thioanhydrid**  $C_{22}H_{36}O_3S_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$  (S. 37).  $[\alpha]_D^{20}$ : —46,50°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —21,30° (in Toluol; c = 5,7) (TSCHUGAJEW, *Ж.* 42, 716; C. 1910 II, 1709). Optisches Drehungsvermögen in Toluol bei Temperaturen zwischen —41,5° und +80,4° für Wellenlängen zwischen 472 und 674 mμ: TSCH., PASTANOGOW, *Ph. Ch.* 85, 566. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: TSCH., OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 488.

**O-[1-Menthyl]-thiokohlensäure-disulfid, Bis-[1-menthyl]-xanthogen**  $C_{22}H_{36}O_2S_4 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$  (S. 37).  $[\alpha]_{555}^{20}$ : —182,8°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —225,1° (in Toluol(?); c = 9) (TSCHUGAJEW, *Ж.* 42, 718; C. 1910 II, 1709). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: TSCH., OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 486.

**Glykolsäure-1-menthyläther, Menthyloxy-essigsäure**  $C_{13}H_{22}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Menthol-Natrium und Chloressigsäure in Benzol auf dem Wasserbad (FRANKLAND, O'SULLIVAN, *Soc.* 99, 2329). — Krystalle (aus Äther). F: 53–54°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —92,93° (in Methanol; p = 5,3). Sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten.

**Propylester**  $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Ein Gemisch aus Menthyloxyessigsäure und Propylalkohol wird mit HCl gesättigt und auf dem Wasserbad erwärmt (FRANKLAND, O'SULLIVAN, *Soc.* 99, 2333). — Farbloses Öl. Kp<sub>26</sub>: 172°. D<sub>4</sub> zwischen 15° (0,9577) und 99° (0,8901): FR., O'S.  $[\alpha]_D^{20}$  zwischen 8,0° (—92,92°) und 89,5° (—82,50°) (unverdünnte Substanz): FR., O'S.;  $[\alpha]_D^{20}$ : —82,64° (in Methanol; p = 10,3).

**Allylester**  $C_{15}H_{26}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ . Farbloses Öl. Kp<sub>40</sub>: 182°. D<sub>4</sub> zwischen 15° (0,9726) und 99° (0,9094): FRANKLAND, O'SULLIVAN, *Soc.* 99, 2332.  $[\alpha]_D^{20}$  zwischen 14° (—93,15°) und 85° (—83,06°) (reine Substanz): FR., O'S.;  $[\alpha]_D^{20}$ : —83,81° (p = 4,0 in Methanol).

**Chlorid**  $C_{13}H_{21}O_2Cl = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$ . Farblose rauchende Flüssigkeit. Kp<sub>11</sub>: 128–131°; linksdrehend (FRANKLAND, BARROW, *Soc.* 105, 991).

**Propylamid**  $C_{15}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Menthyloxyessigsäureäthylester und Propylamin auf dem Wasserbad (FRANKLAND, O'SULLIVAN, *Soc.* 99, 2332). — Farbloses Öl. Kp<sub>16</sub>: 188–189°. D<sub>4</sub> zwischen 20° (0,9545) und 97° (0,8958):

Fr., O'S.  $[\alpha]_D^{20}$  zwischen  $20^\circ$  ( $-75,97^\circ$ ) und  $99^\circ$  ( $-75,04^\circ$ ) (reine Substanz): Fr., O'S. Drehungsvermögen in Methanol: Fr., O'S.

Allylamid  $C_{15}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Aus Menthyl-oxyessigsäureäthylester und Allylamin auf dem Wasserbad (FRANKLAND, O'SULLIVAN, *Soc.* 99, 2331). — Farbloses Öl.  $Kp_{14}$ :  $185-187^\circ$ . D; zwischen  $20^\circ$  (0,9667) und  $97^\circ$  (0,9082): Fr., O'S.  $[\alpha]_D^{20}$  zwischen  $20^\circ$  ( $-76,11^\circ$ ) und  $99^\circ$  ( $-75,19^\circ$ ) (reine Substanz): Fr., O'S.;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-79,18^\circ$  (in Methanol;  $p = 7,2$ ). Löslich in organischen Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser und Säuren.

Äthoxyessigsäure-1-menthylester, Äthylätherglykolsäure-1-menthylester ( $\alpha$ -Coryfin)  $C_{14}H_{26}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 37). B. Man setzt Kohlensäure-[1-menthylester]-chlorid mit Äthoxyessigsäure in Äther bei Gegenwart von Pyridin unter Kühlung um und versetzt das Reaktionsgemisch mit Salzsäure (EINHORN, D. R. P. 225821; C. 1910 II, 1009; *Frdl.* 10, 1089). —  $Kp_{14}$ :  $144^\circ$ .

Glykolsäure-[1-menthyläther]-[1-menthylester], 1-Menthyl-oxyessigsäure-1-menthylester  $C_{12}H_{24}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chloressigsäure-1-menthylester und Menthol-Natrium in siedendem Toluol (FRANKLAND, BARROW, *Soc.* 105, 993). — Prismen (aus Alkohol). F:  $61^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-111,7^\circ$  (in Methanol;  $c = 2,2$ ).

Isovaleryl-glykolsäure-1-menthylester  $C_{11}H_{20}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Chloressigsäure-1-menthylester und isovaleriansaurem Natrium (RIEDEL, D. R. P. 252157; C. 1912 II, 1589; *Frdl.* 11, 943). —  $Kp_{15}$ :  $197^\circ$ . D $^{20}$ : 0,986.

[dl- $\alpha$ -Methoxy-propionsäure]-1-menthylester, dl-Milchsäure-methyläther-[1-menthylester]  $C_{14}H_{26}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . B. Aus dl-Milchsäure-1-menthylester, Methyljodid,  $Ag_2O$  und wasserfreiem  $CuSO_4$  in siedendem Äther (NEUBERGER, D. R. P. 266120; C. 1913 II, 1632; *Frdl.* 11, 1181). —  $Kp_{10}$ :  $130^\circ$ .

[dl- $\alpha$ -Äthoxy-propionsäure]-1-menthylester, dl-Milchsäure-äthyläther-[1-menthylester]  $C_{15}H_{28}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$  (S. 38). B. Aus dl-Milchsäure-1-menthylester, Äthyljodid,  $Ag_2O$  und wasserfreiem  $CuSO_4$  in siedendem Äther (NEUBERGER, D. R. P. 266120; C. 1913 II, 1632; *Frdl.* 11, 1181). —  $Kp_{10}$ :  $133^\circ$ .

Brenztraubensäure-1-menthylester, [1-Menthyl]-pyruvat  $C_{13}H_{24}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2$  (S. 39).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-82,00^\circ$  (in Chloroform;  $c = 2,5$ ) (HILDITCH, *Soc.* 99, 225).

Acetessigsäure-1-menthylester  $C_{14}H_{26}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 40). Enthält der Bromtitration zufolge 17% Enol (RUPE, KÄGI, A. 420, 84). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $36^\circ$ ;  $Kp_{10}$ :  $154^\circ$  (RUPE, A. 395, 87);  $Kp_{10,25}$ :  $149,3-149,5^\circ$  (R., WILD, A. 414, 122). Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, C. 1918 II, 597. D $^{20}$ : 0,9886 (R., W.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-69,21^\circ$  (reine Substanz),  $-69,32^\circ$  (in Benzol;  $p = 10$ ) (R., W.);  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-64,02^\circ$  (Anfangswert),  $-65,90^\circ$  (Endwert; in Benzol,  $p = 10$ );  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-71,39^\circ$  (Anfangswert),  $-70,52^\circ$  (Endwert; in Alkohol,  $p = 9,9$ ) (R.);  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-68,36^\circ$  (Anfangswert),  $-67,04^\circ$  (Endwert; in Chloroform,  $c = 2,5$ ) (HILDITCH, *Soc.* 99, 225); optisches Drehungsvermögen der reinen Substanz und ihrer Lösung in Benzol für verschiedene Wellenlängen: R., W. Ziemlich schwer löslich in Alkalien (R.). — Die Lösung in Alkohol gibt mit  $FeCl_3$  rasch eine rote Färbung (R.).

Semicarbazon des Acetessigsäure-1-menthylesters  $C_{15}H_{27}O_3N_2 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 40). Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $146^\circ$  (RUPE, KÄGI, A. 420, 66).

Lävulinsäure-1-menthylester  $C_{15}H_{28}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 40).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-67,60^\circ$  (in Chloroform;  $c = 2,5$ ) (HILDITCH, *Soc.* 99, 225).

$\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-1-menthylester  $C_{15}H_{28}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Methyl-acetessigester und 1-Menthol bei  $155^\circ$  (RUPE, A. 395, 88). — Farbloses Öl.  $Kp_8$ :  $148-149^\circ$  (R.); Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, C. 1918 II, 597. D $^{20}$ : 0,9697;  $n_D^{20}$ : 1,4544;  $n_D^{25}$ : 1,4573;  $n_D^{30}$ : 1,4632;  $n_D^{35}$ : 1,4680;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-63,59^\circ$  (in Benzol;  $p = 9,9$ ) (R.). — Die alkoh. Lösung gibt mit  $FeCl_3$  nach etwa einer Sekunde eine violette Färbung (R.).

$\alpha$ -Äthyl-acetessigsäure-1-menthylester  $C_{16}H_{30}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 40). Enthält der Bromtitration zufolge 1,7% Enol (RUPE, KÄGI, A. 420, 84). —  $Kp_8$ :  $155^\circ$  (RUPE, A. 395, 89). Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, C. 1918 II, 597.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-60,26^\circ$  (in Benzol;  $p = 9,9$ ) (R.),  $-63,85^\circ$  (in Benzol;  $p = 10,0$ ) (R., K., A. 420, 62). Optisches Drehungsvermögen in Benzol für Licht verschiedener Wellenlänge: R., K. — Die Lösung in Alkohol wird durch  $FeCl_3$  violett gefärbt (R.).

$\alpha$ -Propyl-acetessigsäure-1-menthylester  $C_{17}H_{32}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Acetessigsäure-1-menthylester, Propylbromid und Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbad (RUPE, A. 395, 89). — Farbloses Öl.  $Kp_8$ :  $162^\circ$  (R.). Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, C. 1918 II, 597.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-57,27^\circ$  (in Benzol;  $p = 10$ ) (R.). —  $FeCl_3$  färbt die alkoh. Lösung rotviolett (R.).

**$\alpha$ -Isopropyl-acetessigsäure-1-menthylester**  $C_{17}H_{30}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Man erhitzt das Natriumsalz des Acetessigsäure-1-menthylesters mit Isopropylbromid in Toluol im Rohr auf 120—125° (RUFF, KÄGI, A. 420, 63). — Farblose Flüssigkeit.  $K_p$ : 158—159°.  $D_4^{20}$ : 0,9603.  $[\alpha]_D^{20}$ : —61,53° (reine Substanz), —59,74° (in Benzol;  $p = 10$ ); Drehungsvermögen der reinen Substanz und der Benzollösung für Licht verschiedener Wellenlänge: R., K. — Die alkoh. Lösung gibt mit  $FeCl_3$  sofort eine rote Färbung.

**$\alpha,\alpha$ -Diäthyl-acetessigsäure-1-menthylester**  $C_{18}H_{32}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 40).  $K_p$ : 161°.  $D_4^{20}$ : 0,9638;  $[\alpha]_D^{20}$ : —55,68° (reine Substanz), —50,77° (in Benzol;  $p = 10$ ); Drehungsvermögen der reinen Substanz und der Lösung in Benzol für Licht verschiedener Wellenlänge: RUFF, KÄGI, A. 420, 62.

**$\alpha$ -akt.-Amyl-acetessigsäure-1-menthylester**  $C_{19}H_{34}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Natrium-acetessigsäure-1-menthylester und akt. Amylbromid (RUFF, WILD, A. 414, 125). — Dickflüssiges Öl.  $K_{p,10}$ : 185°.  $D_4^{20}$ : 0,9723.  $[\alpha]_D^{20}$ : —40,48°. Drehungsvermögen für Licht verschiedener Wellenlänge: R., W.

**$\alpha$ -sek.-n-Octyl-acetessigsäure-1-menthylester**  $C_{22}H_{40}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetessigsäure-1-menthylester, sek. n-Octyljodid und Natriumäthylat (RUFF, A. 395, 90). — Farbloses Öl.  $K_{p,ca. 0.1}$ : 139°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —47,82° (in Benzol;  $p = 10$ ). —  $FeCl_3$  färbt die alkoh. Lösung nach einigen Sekunden bräunlichrot.

**$\alpha$ -Allyl-acetessigsäure-1-menthylester**  $C_{17}H_{30}O_3 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . *B.* Aus Acetessigsäure-1-menthylester, Allylbromid und Natriumäthylat in warmem Alkohol (RUFF, A. 395, 97). — Farbloses Öl.  $K_p$ : 169—171° (R.). Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, C. 1918 II, 597.  $[\alpha]_D^{20}$ : —58,27° (in Benzol;  $p = 10$ ) (R.). — Die alkoh. Lösung wird durch  $FeCl_3$  bordeauxrot gefärbt (R.).

**Diacetylessigsäure-1-menthylester, Diacetessigsäure-1-menthylester**  $C_{16}H_{28}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ . Enthält der Bromtitration zufolge 73% Enol (RUFF, KÄGI, A. 420, 84). — *B.* Aus Diacetylessigsäureäthylester und 1-Menthol bei 145—150° (R., K., A. 420, 71). — Öl.  $K_{p,11}$ : 172—173°.  $D_4^{20}$ : 1,0239.  $[\alpha]_D^{20}$ : —79,56° (reine Substanz), —66,88° (in Benzol;  $p = 10$ ); Drehungsvermögen der reinen Substanz und der Lösung in Benzol für Licht verschiedener Wellenlänge: R., K. Leicht löslich in Alkalien. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung und Abspaltung von Essigsäure. Die alkoh. Lösung gibt mit  $FeCl_3$  sofort eine tief gelbrote Färbung.

**Acetylbernsteinsäure- $\beta$ -äthylester- $\alpha$ -[1-menthylester]**  $C_{18}H_{30}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Acetessigsäure-1-menthylester, Natriumalkoholat und Chloressigsäureäthylester in Alkohol auf dem Wasserbad (RUFF, KÄGI, A. 420, 77). —  $K_p$ : 192—195°;  $K_{p,11}$ : 111—112°.  $D_4^{20}$ : 1,0295.  $[\alpha]_D^{20}$ : —56,67° (reine Substanz), —57,80° (in Benzol;  $p = 10$ ); Drehungsvermögen der reinen Substanz und ihrer Lösung in Benzol für Licht verschiedener Wellenlänge: R., K.

**Acetylbernsteinsäure- $\alpha$ -äthylester- $\beta$ -[1-menthylester]**  $C_{18}H_{30}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Enthält 0,65% Enol (Bromtitration) (RUFF, KÄGI, A. 420, 84). — *B.* Aus Natrium-acetessigsäureäthylester und Chloressigsäure-1-menthylester in siedendem Benzol (R., K., A. 420, 78). — Öl.  $K_{p,12}$ : 200—202°;  $K_{p,11}$ : 116—117°.  $D_4^{20}$ : 1,0267.  $[\alpha]_D^{20}$ : —48,80° (reine Substanz), —51,59° (in Benzol;  $p = 10$ ); Drehungsvermögen der reinen Substanz und der Lösung in Benzol für Licht verschiedener Wellenlänge: R., K. —  $FeCl_3$  färbt die alkoh. Lösung braunrot.

**Aminocessigsäure-1-menthylester, Glykokoll-1-menthylester**  $C_{15}H_{25}O_3N = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* In ein Gemisch aus 1-Menthol und Glykokoll leitet man bei 100°  $HCl$  ein (R. MEYER, D. R. P. 261 228; C. 1913 II, 191; *Frdl.* 11, 925). Man erhitzt salzsauren Glykokolläthylester mit 1-Menthol auf ca. 110° (M.). Aus Chloressigsäure-1-menthylester und alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur (M.). — Piperidinähnlich riechendes Öl. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). In etwa 25 Tln. kaltem Wasser löslich.

**Propylamino-essigsäure-1-menthylester**  $C_{15}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Chloressigsäure-1-menthylester und Propylamin in Äther auf dem Wasserbad (FRANKLAND, O'SULLIVAN, Soc. 99, 2335). — Farbloses Öl.  $K_{p,17}$ : 159—161°.  $D_4^{20}$  zwischen 12° (0,9406) und 100° (0,8753); Fr., O'S.  $[\alpha]_D^{20}$  der reinen Substanz zwischen 14,5° (—62,21° und 99,0° (—61,90°); Fr., O'S.;  $[\alpha]_D^{20}$ : —68,61° (in Methanol;  $p = 8,9$ ). Löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

**Allylamino-essigsäure-1-menthylester**  $C_{17}H_{31}O_2N = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . *B.* Aus Chloressigsäure-1-menthylester und Allylamin in Äther auf dem Wasserbad (FRANKLAND, O'SULLIVAN, Soc. 99, 2334). — Farbloses Öl.  $K_{p,17}$ : 155—157°.  $D_4^{20}$  zwischen 12° (0,9565) und 100° (0,8303); Fr., O'S.  $[\alpha]_D^{20}$  der reinen Substanz zwischen 16,2° (—63,60° und 99,8° (—62,79°); Fr., O'S.;  $[\alpha]_D^{20}$ : —71,28° (in Methanol;  $p = 1,5$ ). Löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

**Iminodiessigsäure-di-l-menthylester**  $C_{44}H_{88}O_4N = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Aus l-Menthol-Magnesiumjodid und Iminodiessigsäurediäthylester in siedendem Äther (STADNIKOW, *Ж.* 47, 1116; *C.* 1916 I, 1067). — F: 48—50°.  $Kp_{12}$ : 263°. Sehr leicht löslich in Äther, Methanol, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform.

**Triglykolamidsäure-tri-l-menthylester**  $C_{34}H_{68}O_6N = (C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)_3N$ . *B.* Aus Chloressigsäure-l-menthylester und konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 90—100° im Rohr (FRANKLAND, O'SULLIVAN, *Soc.* 101, 289). Aus Triglykolamidsäure-triäthylester und l-Menthol-Magnesiumjodid in Äther (STADNIKOW, *Ж.* 47, 1117; *C.* 1916 I, 1067). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—81° (Str.), 80,5° (Fr., O'S.). D: zwischen 66,3° (unterkühlt) (0,9721) und 99,0° (0,9510): Fr., O'S.  $[\alpha]_D^{25}$  zwischen 19° (unterkühlt) (—78,85°) und 98° (—77,50°): Fr., O'S.;  $[\alpha]_D^{25}$ : —88,22° (in Methanol;  $p = 1,2$ ) (Fr., O'S.).

**Schwefligsäure-di-l-menthylester, Di-l-menthyl-sulfit**  $C_{20}H_{40}O_3S = (C_{10}H_{19} \cdot O)_2SO$ . *B.* Aus l-Menthol und  $SOCl_2$  in Petroläther bei einer 6° nicht übersteigenden Temperatur (KENTON, PICKARD, *Soc.* 107, 45, 54). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52°.  $Kp_5$ : 210°.  $[\alpha]_D^{25}$ : —78,81° (in Alkohol;  $c = 5$ ); Drehungsvermögen in alkoh. Lösung für Licht verschiedener Wellenlängen: K., P.

**Schwefelsäure-mono-l-menthylester, [l-Menthyl]-schwefelsäure**  $C_{10}H_{20}O_4S = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot SO_3H$  (*S.* 41). *B.* Aus l-Menthol und Chlorsulfonsäure in Chloroform bei Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (CZAPKE, *Ж.* 35, 640). —  $KCl_{10}H_{19}O_4S$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 190—198° (bei raschem Erhitzen). Schwer löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform und Äther, sehr leicht löslich in Wasser.

b) **Rechtsdrehendes Menthol, d-Menthol**  $C_{10}H_{20}O =$

$CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH(OH) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH(OH) \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2$  (*S.* 41). Zur Konfiguration vgl. TSCHUGAJEW, *Ж.* 42, 714; *C.* 1910 II, 1709. — *B.* Zur Bildung durch Reduktion von linksdrehendem p-Menthanon-(3) aus Bucooblätter-Öl mit Natrium in Alkohol nach KONDAKOW, BACHTSCHIEW (*J. pr.* [2] 63, 56) und SKWORZOW (*Ж.* 42 II, 55) vgl. a. TSCH.; SKW., *J. pr.* [2] 84, 423. Das aus dem Brucinsalz des sauren dl-Menthyl-phthalats nach Abscheidung des sauren l-Mentylesters gewonnene rechtsdrehende Menthol wird über das Cinchonidinsalz des sauren Bernsteinsäureesters durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton und weiterhin über das Benzoat gereinigt (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 121). Reinigung über das [d-Menthyl]-xanthogensäurethioanhydrid: TSCH. — F: 40° (P., L.), 42° (TSCH.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +48,15° (in Alkohol;  $p = 3,5$ ) (P., L.).

Ein rechtsdrehendes Menthol-Präparat von fraglicher sterischer Einheitlichkeit entsteht bei der Reduktion von Menthon ( $a_{775}$ : —22,6°;  $l = 10$  cm) in alkoh. Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin (VAVON, *C. r.* 155, 287). —  $Kp_{15}$ : 98—99°;  $Kp$ : 208—209°.  $a_{775}$ : +10,6° ( $l = 10$  cm).

**Bernsteinsäure-mono-d-menthylester**  $C_{16}H_{30}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen rechtsdrehendem Menthol und Bernsteinsäureanhydrid auf 120°; Reinigung über das Cinchonidinsalz (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 121). —  $[\alpha]_D^{25}$ : +55,68° (in Benzol;  $p = 1,5$ ). — Cinchonidin-Salz. Nadeln (aus Aceton). F: 141—143°.  $[\alpha]_D^{25}$ : —46,72° (in Alkohol;  $p = 3,5$ ).

**O-[d-Menthyl]-thiokohlensäure-[d-menthyl]-xanthogensäure-anhydrid, [d-Menthyl]-xanthogensäure-thioanhydrid**  $C_{22}H_{42}O_4S_2 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Durch Kochen von Bis-[d-menthyl-xanthogen] mit KCN in Alkohol (TSCHUGAJEW, *Ж.* 42, 716; *C.* 1910 II, 1709). — Gelblichgrüne Tafeln (aus Benzol + Alkohol). F: 147,5° bis 148°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +46,42°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +21,17° (in Toluol;  $c = 5$ ).

**Bis-[d-menthyl-xanthogen]**  $C_{22}H_{42}O_4S_2 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Man setzt d-Menthol-Natrium mit  $CS_2$  um und behandelt das entstandene [d-menthyl]-xanthogensäure Natrium mit Jod (TSCHUGAJEW, *Ж.* 42, 716; *C.* 1910 II, 1709). — Gelbe Nadeln (aus Toluol + Essigester). F: 92—92,5°.  $[\alpha]_{555}$ : +183,4°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +226,3° (in Toluol;  $c = 2,1$ ).

c) **Inaktives Menthol, dl-Menthol**  $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH(OH) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH(OH) \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2$

Ist wahrscheinlich identisch mit  $\beta$ -Thymomenthol (*Hyw. Bd. VI, S. 42*) (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 111). — *B.* Entsteht bei der Reduktion von dl-Menthon mit Natrium und feuchtem Äther (P., L., *Soc.* 101, 125); bei der Reduktion mit Natrium und einem Äther-Alkohol-Gemisch entsteht außerdem noch dl-Neomenthol (P., L.). Entsteht neben dl-Neomenthol beim Leiten von Thymol mit Wasserstoff über Nickel bei 160° (P., L., *Soc.* 101, 113; vgl. BRUNEL, *C. r.* 137, 1269; 140, 252; *Bl.* [3] 83, 269, 500). — Riecht ähnlich wie l-Menthol. Nadeln (aus Petroläther). F: 34°;  $Kp_{15}$ : 103—105°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Flüssigkeiten; sehr flüchtig (P., L.). — Chromsäuregemisch oxydiert zu dl-Menthon (P., L.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 104° (P., L., *Soc.* 101, 116).

Bernsteinsäure-mono-dl-menthylester  $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{18} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (vgl. S. 42). B. Aus äquimolekularen Mengen dl-Menthol und Bernsteinsäureanhydrid bei 115—120° (PICKARD, LITTLEBURY, Soc. 101, 116). — Nadeln (aus Petroläther). F: 85° bis 86°. Läßt sich mit Cinchonidin in die aktiven Komponenten spalten.

d) **Rechtsdrehendes Isomenthol, d-Isomenthol**  $C_{10}H_{20}O = CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 41). Ist vielleicht identisch mit dem von HALLER, MARTINE (C. r. 140, 1301) als  $\alpha$ -Pulegomenthol (*Hptw. Bd. VI, S. 42*) beschriebenen Produkt (PICKARD, LITTLEBURY, Soc. 101, 112). — Ein wahrscheinlich als d-Isomenthol aufzufassendes Produkt entsteht neben Pulegol bei der Reduktion von Pulegon mit Natrium und Alkohol (PAOLINI, R. A. L. [5] 28 II, 190, 238). — F: 88—89°. Kp: 214°.  $[\alpha]_D^{20} + 21.98'$  (in Alkohol; c = 2).

e) **d-Neomenthol**  $C_{10}H_{20}O = CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot CH(CH_3)_2$ . Das von HALLER, MARTINE (C. r. 140, 1301) als  $\beta$ -Pulegomenthol (*Hptw. Bd. VI, S. 42*) beschriebene Produkt ist wahrscheinlich unreines d-Neomenthol (PICKARD, LITTLEBURY, Soc. 101, 112). — V. Im japanischen Pfefferminzöl (P., L., Soc. 101, 122, 126). — B. Aus dl-Neomenthol über das Brucinsalz des sauren Phthalsäureesters (P., L.). — Riecht anders als Menthol. Kp<sub>15</sub>: 98°. D: ca. 0,90.  $[\alpha]_D^{25} + 19,69^\circ$ . — Wird durch  $CrO_3$  zu l-Menthon oxydiert (P., L., Soc. 101, 124).

Ein „Pulegomenthol“, das wahrscheinlich als unreines d-Neomenthol aufzufassen ist, entsteht durch Reduktion von Pulegon in alkoh. Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin (VAVON, C. r. 155, 287). — Kp<sub>15</sub>: 98—99°; Kp: 208—209°.  $n_{D, 20}^{20} + 6,4^\circ$  (l = 10 cm).

f) **l-Neomenthol**  $C_{10}H_{20}O = CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus dl-Neomenthol über das Brucinsalz des sauren Phthalsäureesters und das Chininsalz des sauren Bernsteinsäureesters (PICKARD, LITTLEBURY, Soc. 101, 123). — Farbloses Öl. Kp<sub>21</sub>: 105°. D<sub>4</sub>: 0,9124; D<sub>20</sub>: 0,8995; D<sub>25</sub>: 0,8917.  $[\alpha]_D^{25} - 19,57^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} - 19,62^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{15} - 19,72^\circ$ .  $n_D^{20} 1,4603$ . — Wird durch  $CrO_3$  zu d-Menthon oxydiert. — Das Phenylurethan schmilzt bei 107—108°;  $[\alpha]_D - 26,77^\circ$  (in Chloroform; p = 5) (P., L.).

Bernsteinsäure-mono-l-neomenthylester  $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{18} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Optische Einheitlichkeit fraglich. — Prismen (aus Petroläther). F: 68°.  $[\alpha]_D - 33,35^\circ$  (in Chloroform; p = 5) (PICKARD, LITTLEBURY, Soc. 101, 123). — Chininsalz. Nadeln (aus Aceton). F: 139—142°.  $[\alpha]_D - 120,8^\circ$  (in Alkohol; p = 5).

g) **dl-Neomenthol**  $C_{10}H_{20}O = CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot CH(CH_3)_2$ . Ist das von BECKMANN (J. pr. [2] 55, 30) erhaltene inakt. p-Menthanol-(3) aus Carbanilsäure-l-menthylester (*Hptw. Bd. VI, S. 43*) (PICKARD, LITTLEBURY, Soc. 101, 111). — B. Entsteht neben dl-Menthol bei der Reduktion von dl-Menthon mit Wasserstoff und Nickel bei 180° oder von Thymol mit Wasserstoff und Nickel bei 160° (P., L., Soc. 101, 110, 117, 125). Entsteht in sehr geringer Menge neben dl-Menthol bei der Reduktion von dl-Menthon mit Natrium in einem Alkohol-Äther-Gemisch (P., L.). — Tafeln (aus Petroläther). Riecht anders als Menthol. F: 51°. Kp<sub>16</sub>: 103—105°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Flüssigkeiten. — Wird durch Chromsäuregemisch zu dl-Menthon oxydiert. — Das Phenylurethan schmilzt bei 114° (P., L.).

Bernsteinsäure-mono-dl-neomenthylester  $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{18} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dl-Neomenthol beim Erhitzen mit 1 Mol Bernsteinsäureanhydrid auf 120° (PICKARD, LITTLEBURY, Soc. 101, 117). — Krystalle (aus Petroläther). F: 67—68°.

h) **Flüssiges inaktives p-Menthanol-(3) aus Thymol,  $\alpha$ -Thymomenthol**  $C_{10}H_{20}O = CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 42).  $\alpha$ -Thymomenthol von BRUNEL (C. r. 137, 1289; 140, 252; Bl. [3] 33, 269, 500) ist nach PICKARD, LITTLEBURY (Soc. 101, 111 Anm.) wahrscheinlich keine einheitliche Substanz. —  $\alpha$ -Thymomenthol gibt beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure inaktives p-Menthen-(3) und einen Oxalsäure-di-thymomenthylester (Prismen aus Alkohol, F: 90°), der bei der Verseifung mit heißer Natronlauge  $\beta$ -Thymomenthol liefert (HENDERSON, BOYD, Soc. 99, 2160).

i) **Aktives p-Menthanol-(3) unbekannter Konfiguration und Einheitlichkeit**  $C_{10}H_{20}O = CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot CH(CH_3)_2$ .

Dimenthyläther  $C_{20}H_{36}O = (C_{10}H_{18})_2O$ . Eine Verbindung, die als ein Dimenthyläther aufgefaßt wird, ist bei Citronellal (Ergw. Bd. I, S. 387) eingeordnet.

14. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(1 oder 4), p-Menthanol-(1 oder 4)**  $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix} \text{HO} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$  oder Gemisch beider. B. Bei Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium auf das neben p-Menthandiol-(1.4) (F: 116—117°) entstehende flüssige Reduktionsprodukt aus Ascaridol (Syst. No. 2670) (WALLACH, A. 382, 65). — Kp: 207—208°.  $D_{15}^{20}$ : 0,9080.  $n_D^{20}$ : 1,4656. — Liefert beim Erwärmen mit  $\text{ZnCl}_2$  ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen  $C_{10}H_{18}$ .

15. **1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexan, Dimethyl-[4-methyl-cyclohexyl]-carbinol, p-Menthanol-(8)**  $C_{10}H_{20}O = \text{CH}_3 \cdot \text{HC} < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$  (S. 43). B. Gemenge der beiden möglichen Stereoisomeren entstehen durch Hydrierung von opt.-akt. oder opt.-inakt.  $\alpha$ -Terpineol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (BÉHAL, C. r. 150, 1763) oder in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, A. 381, 55). Bei Einw. von  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgI}$  auf 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexan (W., A. 381, 92). — Kp: 209—211,5°;  $D_{15}^{20}$ : 0,9090;  $n_D^{20}$ : 1,4640 (aus Methylacetylcyclohexan) (W.). Kp: 209—210°;  $D_{15}^{20}$ : 0,905;  $n_D^{20}$ : 1,4629 (aus Terpeneol) (W.). Kp: 206—208°;  $Kp_{17}$ : 99—100°;  $D_{15}^{20}$ : 0,912;  $n_D^{20}$ : 1,4687 (aus Terpeneol) (B.). — Bildet bei der Behandlung mit Eisessig und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit Oxalsäure p-Menthen-(4(8)) (B.; vgl. a. W., A. 381, 57).

Phenylurethan. Von WALLACH (A. 381, 56, 93; vgl. a. BÉHAL, C. r. 150, 1763) wurden zwei Verbindungen vom Schmelzpunkt 89—91° und 116—117° erhalten. Nach ZEITSCHSEL, SCHMIDT (B. 60, 1374) entspricht die höherschmelzende dem festen p-Menthanol-(8) vom Schmelzpunkt 35° (vgl. *Hptw.*), die niedriger schmelzende dem stereoisomeren, flüssigen p-Menthanol-(8).

Acetat  $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{18} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus der Natriumverbindung des p-Menthans-(8) und Essigsäureanhydrid in Benzol (B., C. r. 150, 1763). — Kp<sub>16</sub>: 104°.

Allophanat  $C_{12}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_{18} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 187° (B., Bl. [4] 25, 479). Bei 17° lösen 100 cm<sup>3</sup> Alkohol 0,18 g, 100 cm<sup>3</sup> Äther 0,07 g.

1.2-Dibrom-1-methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexan, 1.2-Dibrom-p-menthanol-(8),  $\alpha$ -Terpineol-dibromid  $C_{10}H_{18}OBr_2 = \text{CH}_3 \cdot BrC < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot OH$  (S. 43). Gibt bei wochenlangem Schütteln mit 2%iger Kalilauge Pinolhydrat (WALLACH, A. 414, 195 Anm. 2). (Beim Kochen ..... p-Cymol (W., ..... S. 302); C. 1915 II, 825; A. 414, 210).

16. **1.3-Diäthyl-cyclohexanol-(5)**  $C_{10}H_{20}O = C_2H_5 \cdot HC < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2H_5) \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \end{matrix} > CH_3$ . B. Aus 3.5-Diäthyl-phenol beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel bei 160—170° (HENDERSON, Boyd, Soc. 99, 2162). — Farblose, pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 203° bis 205°.  $D_{15}^{20}$ : 0,8945.  $n_D^{20}$ : 1,4645. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure 1.3-Diäthyl-cyclohexen-(4) (?).

17. **1.1-Dimethyl-3-äthyl-cyclohexanol-(3)**  $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix} \text{H}_2C < \begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_2H_5 \end{matrix} \end{matrix}$  B. Aus 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) und  $C_2H_5 \cdot \text{MgBr}$  (CROSSLEY, GILLING, Soc. 97, 2222). — Farblose, campherähnlich riechende Flüssigkeit. Kp<sub>30</sub>: 94°. — Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure 3-Brom-1.1-dimethyl-3-äthyl-cyclohexan.

18. **1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{10}H_{20}O = HO \cdot HC < \begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > CH_3$ . B. Aus 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexanon-(2) und Natrium in Alkohol (HALLER, C. r. 156, 1201). — Nach Schimmel riechende, ölige Flüssigkeit. Kp<sub>77</sub>: 195—197°.  $D_{15}^{20}$ : 0,9001.  $n_D^{20}$ : 1,455. — Das Phenylurethan schmilzt bei 97—98° (H.).

19. **1.1.4.4-Tetramethyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix} \text{CH}_3 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \end{matrix} > \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$  B. Bei Reduktion von 1.4.4-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und feuchtem Äther (v. AUWERS, LANGE, A. 409, 177). — Campherartig riechende Prismen (aus Petroläther). Sintert bei 51°; F: 53°. Kp<sub>20</sub>: 98—101°; Kp<sub>745</sub>: 201,5—203°.  $D_{15}^{20}$ : 0,8915.  $n_D^{20}$ : 1,4543;  $n_D^{25}$ : 1,457;  $n_D^{30}$ : 1,4626;  $n_D^{35}$ : 1,4673. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

20. **1.2.4.5-Tetramethyl-cyclohexanol-(1)**  $C_{10}H_{20}O = \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{HC} < \begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{matrix} > \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$  B. Aus 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(5) und  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgI}$  in Äther (v. AUWERS, A. 420, 106). — Schimmelartig riechendes Öl. Kp<sub>13</sub>: 83,8° bis 84,5°; Kp: 195—196°.  $D_{15}^{20}$ : 0,8997;  $n_D^{20}$ : 1,4578;  $n_D^{25}$ : 1,460;  $n_D^{30}$ : 1,4661;  $n_D^{35}$ : 1,4709.



21. **1-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methyl-propyl]-cyclopentan, tert. Dihydrofencholenalkohol**  $C_{10}H_{20}O = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5(?)$ . B. Aus  $\alpha$ -Fencholenalkohol bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, C. 1915 II, 828; A. 414, 227). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{17}$ : 95° bis 96°;  $Kp$ : 204—207°.  $D^{19}$ : 0,898.  $n_D^{20}$ : 1,4571. Sehr leicht mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  auf 190° einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  (Ergw. Bd. V, S. 45, No. 14).

22. **1-[ $\alpha$ -Oxy-äthyl]-3-isopropyl-cyclopentan, Dihdropinolol, Tetrahydroisocampher**  $C_{10}H_{20}O = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 45). Zur Konstitution vgl. WALLACH, A. 392, 71. — B. Durch Reduktion von Dihydroisocampher (Syst. No. 613) mit Natrium in feuchtem Äther (W., A. 379, 224; 384, 206) oder mit Natrium und Alkohol (W., A. 392, 71). — Riecht nach Terpeneol.  $Kp$ : 215—216°;  $D^{21}$ : 0,8890;  $n_D^{25}$ : 1,4563 (W., A. 392, 71). — Ist, entgegen der Angabe von ANGELI, RIMINI (G. 26 II, 40), ohne Zersetzung destillierbar (W., A. 379, 225). Beim Erwärmen mit  $ZnCl_2$  entsteht 3-Isopropyl-1-äthyliden-cyclopentan, vielleicht neben einem isomeren Kohlenwasserstoff (W., A. 384, 206).

23. **1,2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentanol-(1), tert. Thujamenthol**  $C_{10}H_{20}O = \begin{array}{c} (CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \end{array} \rangle C(OH) \cdot CH_3(?)$ . B. Durch Einw. von  $NaNO_2$  auf salzsaures  $\beta$ -Thujamenthylamin in verd. Essigsäure (WALLACH, A. 408, 176). — Krystalle (aus verd. Methanol).  $F$ : 93°.  $Kp$ : 204°. Leicht flüchtig. — Gibt mit verd. Schwefelsäure bei 110° im Rohr ein Thujamenthen (Ergw. Bd. V, S. 46, No. 16c). Ist gegen Chromsäure beständig.

24. **1,2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentanol-(5) (?), Dihydroisothujole, Thujamenthole**  $C_{10}H_{20}O = \begin{array}{c} HO \cdot HC \quad CH_2 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot HC \cdot CH(CH_3)_2 \end{array} \rangle CH \cdot CH(CH_3)_2(?)$ .

a)  $\alpha$ -Thujamenthol (S. 44). Die im *Hptw.* als Thujamenthol beschriebene Verbindung wird jetzt  $\alpha$ -Thujamenthol genannt (WALLACH, A. 408, 163, 167). — B. Durch Reduktion von  $\alpha$ -Thujamenthon mit Natrium und Alkohol (W.). Neben Thujamenthen bei der Einw. von  $NaNO_2$  auf salzsaures  $\alpha$ -Thujamenthylamin in verd. Essigsäure (W.). —  $Kp$ : 212—214°.  $D^{19}$ : 0,8990.  $n_D^{20}$ : 1,4611. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure  $\alpha$ -Thujamenthon. Beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  auf 190° oder mit ca. 50%iger Schwefelsäure auf 150° entsteht ein Thujamenthen (Ergw. Bd. V, S. 46, No. 16a).

b)  $\beta$ -Thujamenthol. B. Durch Reduktion von  $\beta$ -Thujamenthon mit Natrium in Alkohol (W., A. 408, 173). —  $Kp$ : 216,5—217,5°.  $D^{19}$ : 0,8995.  $n_D^{20}$ : 1,4583. — Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht  $\beta$ -Thujamenthon. Beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  auf 190° entsteht ein Thujamenthen (Ergw. Bd. V, S. 46, No. 16b).

25. **[ $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl- $n$ -hexyl]-cyclopropan, Isohexyl-cyclopropyl-carbinol**  $C_{10}H_{20}O = \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isohexyl-cyclopropyl-eton durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (MICHELIS, C. 1912 I, 1105). — Citronenartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{17}$ : 206—207°.  $D^{20}$ : 0,8603.  $n_D^{25}$ : 1,4435. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

26. **Tetrahydroisocampher**  $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19} \cdot OH$  (S. 45). Ist als 1-[ $\alpha$ -Oxy-äthyl]-3-isopropyl-cyclopentan (s. oben) erkannt worden (WALLACH, A. 392, 71).

27. **Alkohol**  $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19} \cdot OH$  von unbekannter Konstitution („Campholalkohol“) (S. 46). Zur Konstitution vgl. BREDT, J. pr. [2] 96, 71.

28. **Alkohol**  $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19} \cdot OH$  von unbekannter Konstitution aus Geraniol (S. 46). Diese Verbindung von ENKLAAR (B. 41, 2086) war vielleicht dl-Neomenthol (PICKARD, LITTLEBURY, Soc. 101, 111).

29. **Alkohol**  $C_{10}H_{20}O$  unbekannter Konstitution aus Caryophyllen. B. Durch Reduktion des Ketons  $C_{10}H_{18}O$  (Syst. No. 613) aus Caryophyllenozonid mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, MAYER, B. 44, 3672). —  $Kp_{11,5}$ : 87—89°.  $D^{20}$ : 0,8707.  $n_D^{25}$ : 1,4507.  $\alpha_D^{25}$ : -6°. — Einwirkung von  $PCl_5$ : S., M.



8. Oxy-Verbindungen  $C_{11}H_{22}O$ .1. **1-Methyl-3-isobutyl-cyclohexanol-(3)**  $C_{11}H_{22}O =$ 

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{array} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Isobutylmagnesiumchlorid (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 7, 1086). — Schwach riechendes Öl.  $Kp_{760}$ : 107—109°.  $D_4^{20}$ : 0,9011;  $D_4^{19}$ : 0,8972.  $n_D^{20}$ : 1,465. — Bildet bei der Wasserabspaltung einen schwach lauchartig riechenden Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 192—195°.

2. **1-Methyl-3-[ $\beta$ -oxy-isobutyl]-cyclohexan**  $C_{11}H_{22}O =$ 

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{array} > CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . (Optisches Verhalten unbekannt.) B. Aus linksdrehendem [3-Methyl-cyclohexyl]-aceton und Methylmagnesiumjodid (WALLACH, v. RECHENBERG, A. 394, 382). —  $Kp_{760}$ : 117°. — Liefert bei der Wasserabspaltung 1-Methyl-3-isobutenyl-cyclohexan. — Das Phenylurethan schmilzt bei 126°.

3. **1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methyl-propyl]-cyclohexan**  $C_{11}H_{22}O =$ 

$CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methyl-propyl]-cyclohexen-(1) beim Hydrieren in Gegenwart von Palladium (WALLACH, C. 1915 II, 825; A. 414, 208). —  $Kp_{15}$ : 106—108°;  $Kp_{760}$ : 223—225°.  $D_4^{19}$ : 0,9115.  $n_D^{20}$ : 1,4683. — Gibt ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 115—120°.

4. **1-Methyl-3-tert.-butyl-cyclohexanol-(6)**  $C_{11}H_{22}O =$ 

$(CH_3)_3C \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} > CH \cdot OH$ . B. Durch Hydrieren von 2-Methyl-4-tert.-butylphenol in Gegenwart von Nickel unterhalb 160° (DARZENS, ROST, C. r. 152, 608). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_4$ : 101—103°.

5. **1,2-Dimethyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3), 2-Methyl-p-menthanol-(3)**

$C_{11}H_{22}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \end{array} > CH \cdot CH(\text{CH}_3)_2$ . Linksdrehende Form. B. Aus rechtsdrehendem 2-Methyl-p-menthanon-(3) durch Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther (BOEDTKER, Bl. [4] 17, 362). — Campherartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{31}$ : 129—130°.  $D_4^{20}$ : 0,9124.  $n_D^{20}$ : 1,4692.  $[\alpha]_D^{20}$ : —2° 26' (in Benzol).

Acetat  $C_{13}H_{24}O_4 = C_{11}H_{22}O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 170° (BOEDTKER, Bl. [4] 17, 362). — Flüssigkeit von herbem Geruch.  $Kp_{17}$ : 125°.  $D_4^{19}$ : 0,9313.  $n_D^{20}$ : 1,4578.  $[\alpha]_D^{20}$ : —18° 7' (in Benzol).

6. **1,5-Dimethyl-2-isopropyl-cyclohexanol-(1), 3-Methyl-p-menthanol-(3)**

$C_{11}H_{22}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot C(\text{CH}_3)(OH) \end{array} > CH \cdot CH(\text{CH}_3)_2$  (S. 47) (im Hptw. als „1,3-Dimethyl-4-methoxyäthyl-cyclohexanol-(3)“ bezeichnet).

Präparat aus linksdrehendem Menthon. B. Aus 1-Menthon und Methylmagnesiumjodid in Äther (WANIN, Ж. 44, 1068; C. 1913 I, 24). —  $Kp_{10}$ : 102—103°.  $D_4^{20}$ : 0,9143;  $D_4^{19}$ : 0,8980. — Gibt beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  auf 130—140° 1,5-Dimethyl-2-isopropyl-cyclohexen-(1 oder 6) bzw. ein Gemisch beider. Verhalten gegen HCl: W.

7. **1-Methyl-1,3-diäthyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{11}H_{22}O =$ 

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \end{array} > C(\text{CH}_3) \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1-Methyl-1,3-diäthyl-cyclohexanon-(2) durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (HALLER, C. r. 157, 183). — Eugenol-ähnlich riechende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 232—235° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9206.  $n_D^{20}$ : 1,473.

8. **1,1,2,5,5-Pentamethyl-cyclohexanol-(6)**  $C_{11}H_{22}O =$ 

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot C(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot C(\text{CH}_3)_2 \end{array} > CH \cdot OH$ .

a) Aktives Präparat. B. Aus rechtsdrehendem 1,1,2,5,5-Pentamethyl-cyclohexanon-(6) mit Natrium in absol. Alkohol (HALLER, C. r. 156, 1203). — Nach Schimmel riechende Flüssigkeit.  $Kp_{767}$ : 210—212°. — Gibt ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 105—106°.

b) Inaktives Präparat. B. Aus inaktivem 1,1,2,5,5-Pentamethyl-cyclohexanon-(6) mit Natrium in absol. Alkohol (HALLER, C. r. 156, 1203). — Prismen. F: 45°.  $Kp_{767}$ : 213—214°. — Gibt ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 127°.

9. **1,1,3,3,5-Pentamethyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{11}H_{22}O =$ 

$CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot C(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot C(\text{CH}_3)_2 \end{array} > CH \cdot OH$ . B. Aus 1,1,3,3,5-Pentamethyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium in absol. Alkohol (HALLER, C. r. 157, 741). — Öl von eugenolartigem Geruch.  $Kp_{760}$ : 203°.  $D_4^{20}$ : 0,8929.  $n_D^{20}$ : 1,4581.

10. **1-Methyl-1-[ $\alpha$ -oxy- $\beta$ -äthyl]-3-isopropyl-cyclopentan**  $C_{11}H_{22}O =$   
 $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH_2 \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH(OH) \cdot CH_3 \end{array}$  B. Aus 1-Methyl-3-isopropyl-1-acetyl-cyclopentan mit Natrium in feuchtem Äther (MEERWEIN, A. 405, 162). — Dickflüssiges Öl.  $Kp_{16}$ :  $108^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,8915.  $n_D^{20}$ : 1,4601. — Beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  entsteht ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das bei der Ozonspaltung u. a.  $\alpha$  (oder  $\beta$ )-Isopropyl- $\gamma$ -isobutyryl-buttersäure(?), 1-Methyl-3 (oder 4)-isopropyl-2-acetyl-cyclopenten-(1)(?) und anscheinend ein Isopropyl-octandion liefert.

11. **1.2.2.3-Tetramethyl-1-[ $\alpha$ -oxy- $\beta$ -äthyl]-cyclopentan**  $C_{11}H_{22}O =$   
 $CH_3 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \begin{array}{c} \diagup CH(OH) \cdot CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$  B. Aus 1.2.2.3-Tetramethyl-1-acetyl-cyclopentan mit Natrium in feuchtem Äther (MEERWEIN, A. 417, 271). — Dickflüssiges, angenehm riechendes Öl.  $Kp_{12}$ :  $108-109^\circ$ . Erstarrt beim Abkühlen teilweise zu einer festen Substanz mit folgenden Konstanten: F:  $70-71^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,911;  $n_D^{20}$ : 1,4632 (unterkühlt). — Liefert beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, aus deren Ozonisierungsprodukten 4-Oxo-2.3.3.5-tetramethyl-hexan-carbonsäure-(1)(?) sowie zwei ungesättigte Ketone  $C_{11}H_{18}O$  (Syst. No. 619) isoliert wurden.

## 9. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{24}O$ .

1. **1-Methyl-3-isoamyl-cyclohexanol-(3)**  $C_{12}H_{24}O =$   
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} C(OH) \cdot C_4H_9$  B. Aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Isoamylmagnesiumbromid (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 7, 1086). — Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{20}$ :  $126-127^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,8982.  $D_{20}^{25}$ : 0,8856.  $n_D^{20}$ : 1,464. — Gibt bei der Einw. von  $ZnCl_2$  1-Methyl-3-isoamyl-cyclohexen. Gibt ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt  $128^\circ$ .

Acetat  $C_{14}H_{26}O_2 = C_{12}H_{24}O \cdot CO \cdot CH_3$ . Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{20}$ :  $140^\circ$  (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 7, 1087).  $D_4^{20}$ : 0,9146.  $n_D^{20}$ : 1,457.

2. **1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-cyclohexanol-(2 oder 4)**  $C_{12}H_{24}O =$   
 $(CH_3)_2C \cdot C_4H_9(CH_3)_2 \cdot OH$  B. Durch Hydrierung von 2 (oder 4)-Oxy-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol unterhalb  $160^\circ$  in Gegenwart von Nickel (DARZENS, ROST, C. r. 152, 609). —  $Kp_{21}$ :  $123-124^\circ$ .

3. **1-Methyl-2-äthyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3), 2-Äthyl-p-menthanol-(3)**  $C_{12}H_{24}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH(C_2H_5) \cdot CH(OH) \end{array} CH \cdot CH(CH_3)_2$  Rechtsdrehende Form. B. Aus rechtsdrehendem 2-Äthyl-p-menthanon-(3) durch Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther (BOEDTKER, Bl. [4] 17, 363). — Campherartig riechendes Öl.  $Kp_{13}$ :  $124^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,9246.  $n_D^{20}$ : 1,4769.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+4^\circ 55'$  (in Benzol).

Acetat  $C_{14}H_{26}O_2 = C_{12}H_{24}O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid im Rohr bei  $170^\circ$  (BOEDTKER, Bl. [4] 17, 363). — Flüssigkeit von herbem aromatischem Geruch.  $Kp_{14}$ :  $131-132^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,9366.  $n_D^{20}$ : 1,4636.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-6^\circ 6'$  (in Benzol).

4. **1.1.2-Trimethyl-5-isopropyl-cyclohexanol-(6), 2.2-Dimethyl-p-menthanol-(3)**  $C_{12}H_{24}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \end{array} CH \cdot CH(CH_3)_2$  Rechtsdrehende Form. B. Aus 1.1.2-Trimethyl-5-isopropyl-cyclohexanon-(6) (aus 1-Menthon) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (HALLER, C. r. 156, 1205). —  $Kp$ :  $245-247^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+3^\circ 23'$ . — Gibt mit Phenylisocyanat bei  $100^\circ$  im geschlossenen Rohr zwei Verbindungen vom Schmelzpunkt  $90-91^\circ$  bzw.  $114-116^\circ$ .

5. **1.1-Dimethyl-4.4-diäthyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{12}H_{24}O =$   
 $(C_2H_5)_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} C(CH_3)_2 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH(OH) \end{array} C(CH_3)_2$  B. Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-4.4-diäthyl-cyclohexanon-(2) durch Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther (v. AUWERS, LANGE, A. 409, 180). — Zähes, campherartig riechendes Öl.  $Kp_{11}$ :  $117-118^\circ$ ;  $Kp_{20}$ :  $131,5-133^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,9194;  $D_4^{25}$ : 0,9223.  $n_D^{20}$ : 1,4737;  $n_D^{25}$ : 1,476;  $n_D^{30}$ : 1,4821;  $n_D^{35}$ : 1,4872.

## 10. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{26}O$ .

1.  **$\delta$ -Oxy- $\delta$ -cyclohexyl-heptan, Dipropyl-cyclohexyl-carbinol**  $C_{13}H_{26}O =$   
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} CH \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$  B. Aus Butyron und Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther (AMOURBOUX, MURAT, C. r. 154, 994). — Flüssigkeit von schwachem Frucht-

geruch.  $Kp_{11}$ : 128—130° (A., M.);  $Kp_{760}$ : 256—260° (MURAT, AMOUBOUX, *C.* 1912 II, 104).  $D_4^{20}$ : 0,9157;  $D_4^{25}$ : 0,9025;  $n_D^{20}$ : 1,469. — Liefert beim Leiten über  $Al_2O_3$  bei 300°  $\beta$ -Cyclohexyliden-heptan bzw.  $\beta$ -Cyclohexyl- $\gamma$ -hepten oder ein Gemisch beider (Ergw. Bd. V, S. 55).

Acetat  $C_{15}H_{28}O_2 = C_{15}H_{28} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp_5$ : 133—136° (MURAT, AMOUBOUX, *C.* 1912 II, 104).

2. **Diisopropyl-cyclohexyl-carbinol**  $C_{15}H_{28}O =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} > CH \cdot C(OH)(CH(CH_3)_2)_2$ . B. Aus Diisopropylketon und Cyclohexylmagnesiumbromid (MURAT, AMOUBOUX, *C.* 1914 I, 957; *Bl.* [4] 15, 161). — Zähes Öl.  $Kp_{12}$ : 125°.  $D_4^{20}$ : 0,9153.  $n_D^{20}$ : 1,474. — Liefert beim Überleiten über erhitztes  $ThO_2$   $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -cyclohexyliden-pentan bzw.  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -cyclohexyl- $\beta$ -penten oder ein Gemisch beider (s. Ergw. Bd. V, S. 56).

3. **1-Methyl-2-propyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3), 2-Propyl-p-menthanol-(3)**  $C_{15}H_{28}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Rechtsdrehende Form. B. Aus rehtedrehendem 2-Propyl-p-menthanon-(3) durch Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther (BOEDTKER, *Bl.* [4] 17, 364). —  $Kp_{17}$ : 141—145°.  $D_4^{20}$ : 0,9075.  $n_D^{20}$ : 1,4675.  $[\alpha]_D^{20}$ : +29°7' (in Benzol).

Acetat  $C_{15}H_{28}O_2 = C_{15}H_{28} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 170° (BOEDTKER, *Bl.* [4] 17, 364). — Wurde nicht rein erhalten.  $Kp_{30}$ : 152°.  $D_4^{20}$ : 0,9515.  $n_D^{20}$ : 1,474.  $[\alpha]_D^{20}$ : -8°58' (in Benzol).

4. **1-Methyl-3-propyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3), 3-Propyl-p-menthanol-(3)**  $C_{15}H_{28}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ .

**3-[ $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-propyl]-p-menthanol-(3)**  $C_{15}H_{24}OBr_2 = (CH_2)_3 \cdot CH \cdot (CH_2)_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ . B. Aus stark linksdrehendem 3-Allyl-p-menthanol-(3) und Brom (SAIZEW, *ZK.* 43, 339; *C.* 1911 II, 203). — Braunes dickes Öl. — Entwickelt freiwillig HBr.

5. **1.1.3-Trimethyl-2-[ $\gamma$ -oxy-butyl]-cyclohexan, Tetrahydrojonol**  $C_{15}H_{28}O = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2$ . B. Bei der Hydrierung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Jonon in Gegenwart von kolloidalem Platin in Eisessig (SKITA, *B.* 48, 1495) oder in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (RUZIOKA, *Helv.* 2, 359). — Nach Cedernholz riechende Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 142—143° (Sk.);  $Kp_{17}$ : 142—143° (R.).  $D_4^{20}$ : 0,9126 (Sk.);  $D_4^{20}$ : 0,9144 (R.).

Acetat  $C_{15}H_{28}O_2 = C_{15}H_{28} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp_{11}$ : 131° (SKITA, *B.* 48, 1496).

6. **1-Methyl-1.3.3-triäthyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{15}H_{28}O = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} > C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1-Methyl-1.3.3-triäthyl-cyclohexanon-(2) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (HALLER, *C. r.* 157, 184). — Nach Eugenol riechende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 258—260° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9255.  $n_D^{20}$ : 1,4769.

# 11. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{30}O$ .

1. **1-Methyl-4-isopropyl-2-isoamyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{15}H_{30}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Linksdrehende Form. B. Bei der Hydrierung von linksdrehendem 1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropenyl-cyclohexen-(6)-ol-(2) (S. 66) in absol. Äther in Gegenwart von Platin (SEMMLER, JONAS, OELSNER, *B.* 50, 1840). —  $Kp_{17}$ : 154—160°.  $D_4^{20}$ : 0,8908.  $n_D^{20}$ : 1,4632.  $\alpha_D^{20}$ : -1°30'.

2. **1-Methyl-4-isopropyl-2-isoamyl-cyclohexanol-(3), 2-Isoamyl-p-menthanol-(3)**  $C_{15}H_{30}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Rechtsdrehende Form. B. Aus rehtedrehendem 2-Isoamyl-p-menthanon-(3) durch Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther (BOEDTKER, *Bl.* [4] 17, 364). — Schwach nach Amylalkohol riechende Flüssigkeit.  $Kp_{21}$ : 150°.  $D_4^{20}$ : 0,8985.  $n_D^{20}$ : 1,4661.  $[\alpha]_D^{20}$ : +33°44' (in Benzol).

3. **1-Methyl-4-isopropyl-2-isoamyl-cyclohexanol-(6)**  $C_{15}H_{30}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Rechtsdrehende Form. B. Bei der Hydrierung von rehtedrehendem 1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropenyl-cyclohexanol-(6) in absol. Äther in Gegenwart von Platin (SEMMLER, JONAS, OELSNER, *B.* 50, 1842). —  $Kp_{15}$ : 145—152°.  $D_4^{20}$ : 0,8906.  $n_D^{20}$ : 1,4686.  $\alpha_D^{20}$ : +1°.

4. **Tetrahydroelemol**  $C_{15}H_{30}O = C_{15}H_{29} \cdot OH$ . B. Durch Hydrieren von Elemol (S. 66) in Äther in Gegenwart von Platin (SEMMLER, LIAO, B. 49, 798; 50, 1286). — Reinigung über das Benzoat: S., L., B. 50, 1287. — F: 35,5°;  $Kp_{13}$ : 138—142°;  $D^{20}$ : 0,9080;  $n_D$ : 1,4807;  $\alpha_D$ : -2° (S., L., B. 50, 1287). — Beim Erwärmen mit  $KHSO_4$  oder Ameisensäure entsteht Tetrahydroelemen (Ergw. Bd. V, S. 58).

Acetat  $C_{17}H_{32}O_2 = C_{15}H_{29} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp_{12}$ : 152—155°;  $D^{20}$ : 0,9304;  $n_D$ : 1,4641;  $\alpha_D$ : +2° (SEMMLER, LIAO, B. 50, 1287).

## 12. 1-Methyl-1.3.3-tripropyl-cyclohexanol-(2) $C_{16}H_{32}O =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot C(CH_3)(C_3H_7) \\ \diagdown CH_2 \quad C(C_3H_7)_2 \end{array} CH \cdot OH$ . B. Aus 1-Methyl-1.3.3-tripropyl-cyclohexanon-(2) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, C. r. 159, 78). —  $Kp_{27}$ : 173° (korr.). — Bildet kein Phenylurethan.

## 13. 1.1.3.3-Tetrapropyl-cyclohexanol-(2) $C_{18}H_{36}O =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \end{array} CH \cdot OH$ . B. Aus 1.1.3.3-Tetrapropyl-cyclohexanon-(2) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, C. r. 159, 78). —  $Kp_{25}$ : 188° (korr.). — Bildet kein Phenylurethan.

## 14. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{36}O$ .

1. **2-Methyl-1.1.5.5-tetrapropyl-cyclohexanol-(6)**  $C_{19}H_{38}O =$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \end{array} CH(OH) \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \end{array}$ . B. Aus 2-Methyl-1.1.5.5-tetrapropyl-cyclohexanon-(6) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, C. r. 159, 78). —  $Kp_{18}$ : 185° (korr.). — Bildet kein Phenylurethan.

2. **5-Methyl-1.1.3.3-tetrapropyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{19}H_{38}O =$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \end{array} CH \cdot OH$ . B. Aus 5-Methyl-1.1.3.3-tetrapropyl-cyclohexanon-(2) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, C. r. 159, 78). —  $Kp_{16}$ : 178° (korr.). — Bildet kein Phenylurethan.

## 2. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$ .

### 1. Oxy-Verbindungen $C_6H_{10}O$ .

1. **Cyclohexen-(1)-ol-(1),  $\Delta^1$ -Tetrahydrophenol**  $C_6H_{10}O =$   
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH \\ \diagdown CH_2 \quad CH_2 \end{array} C \cdot OH$  ist desmotrop mit Cyclohexanon, Syst. No. 612.

Carbäthoxy-Derivat des Cyclohexen-(1)-ols-(1)  $C_8H_{14}O_2 = C_6H_9 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Natriumverbindung des Cyclohexanons und Chlorameisensäureäthylester in Äther, neben einem anderen Produkt (HALLER, BAUER, C. r. 152, 557). —  $Kp_{20}$ : 108—110°. — Gibt bei der Verseifung Cyclohexanon.

2. **Cyclohexen-(1)-ol-(3),  $\Delta^1$ -Tetrahydrophenol**  $C_6H_{10}O =$   
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH=CH \\ \diagdown CH_2 \quad CH_2 \end{array} CH \cdot OH$  (S. 48). B. Beim Schütteln von Cyclohexen in Aceton-Lösung mit Sauerstoff in Gegenwart von Osmiumdioxid, neben anderen Produkten (WILLSTÄTTER, SONNENFELD, B. 46, 2957). — Öl. Destilliert unzersetzt bei 163—168°.  $D^{20}$ : 0,9923. — Gibt ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 107° und ein Naphthylurethan vom Schmelzpunkt 156°.

Äthyläther  $C_8H_{14}O = C_6H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 48). Gibt mit kalter, verdünnter  $KMnO_4$ -Lösung den Monoäthyläther des Cyclohexantriols-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 124° (BRUNEL, C. r. 150, 988). Bildet bei der Einw. von Jod und gelbem  $HgO$  in äther. Lösung in Gegenwart von Wasser den Monoäthyläther, in alkoh. Lösung den Diäthyläther des 3- oder 2-Jodcyclohexandiol-(1.2 oder 1.3) (BR., C. r. 150, 986).

2. Oxy-Verbindungen  $C_8H_{14}O$ .

1. *1-Vinyl-cyclohexanol-(1)*  $C_8H_{14}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Aus 1-Acetylenyl-cyclohexanol-(1) durch Reduktion mit Natrium in Äther (BAYER & Co., D. R. P. 288271; C. 1915 II, 1223; *Frdl.* 12, 60). — Ölige Flüssigkeit.  $Kp_b$ :  $59^\circ$ .  $n_D^{20}$ : 1,4781.

2. *1,2-Dimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(1), Cantharenol*  $C_8H_{14}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH \cdot C(CH_3) \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(6) und Methylmagnesiumjodid in Äther (HAWORTH, *Soc.* 108, 1246). — Öl mit schwachem Mentholgeruch.  $Kp_{100}$ :  $132^\circ$ ;  $Kp$ :  $167^\circ$  (Zers.).  $D_4^{20}$ : 0,9528.  $n_D^{20}$ : 1,4844. — Gibt beim Behandeln mit 8%iger wäbr. Oxalsäure-Lösung 1,2-Dimethyl-cyclohexadien-(2,6) oder 2-Methyl-1-methylen-cyclohexen-(2) (Ergw. Bd. V, S. 63). Mit konz. Schwefelsäure färbt sich die reine Substanz orangerot, die Lösung in Essigsäureanhydrid violett.

3. *1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)*  $C_8H_{14}O = H_2C < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot CH \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und Methylmagnesiumjodid in Äther (v. AUWERS, 46, 2995). —  $Kp_{15}$ :  $75^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,9336.  $n_D^{20}$ : 1,4742;  $n_D^{25}$ : 1,477;  $n_D^{30}$ : 1,4846;  $n_D^{35}$ : 1,4908.

4.  *$\alpha,\beta$ -Dicyclopropyl-äthylalkohol*  $C_8H_{14}O = \begin{smallmatrix} H_2C \\ H_2C \end{smallmatrix} < CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Aus  $\alpha$ -Oxo- $\alpha,\beta$ -dicyclopropyl-äthan durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (MICHELIS, C. 1912 I, 1105). — Zähle, fruchtartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{70}$ :  $179-180^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,9054.  $n_D^{20}$ : 1,4604. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit HBr eine Verbindung  $C_8H_{14}Br_2$  ( $D_4^{20}$ : 1,535).

3. Oxy-Verbindungen  $C_8H_{14}O$ .

1. *1-Allyl-cyclohexanol-(1)*, 1-[Propen-(1<sup>st</sup>)-yl]-cyclohexanol-(1)  $C_8H_{14}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$  (S. 50). B. Aus Cyclohexanon durch Einw. von Allylbromid und Magnesium in Äther (MAZUREWITSCH, *Ж.* 43, 979; C. 1911 II, 1922). — Pfefferminz-campherartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{17,5}$ :  $95-97^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,9341;  $n_D^{20}$ : 1,4756 (M., *Ж.* 43, 979). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (SAIZEN, *Ж.* 44, 1015; C. 1913 I, 23). — Gibt mit verdünnter wäbriger  $KMnO_4$ -Lösung 1- $\beta,\gamma$ -Dioxy-propyl]-cyclohexanol-(1) und Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1) (S.; M., *Ж.* 46, 35; C. 1914 I, 1999); mit konzentrierter alkalischer Permanganatlösung entsteht außerdem Adipinsäure (M., *Ж.* 46, 35). Verhalten beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  oder wasserfreier Oxalsäure: S. Bei der Einw. von trockenem Chlorwasserstoff entsteht 1-Chlor-1-allyl-cyclohexan (S.).

2. *1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-cyclohexen-(1)*, 1-Methyl-4-[äthylol-(4')]-cyclohexen-(1)  $C_8H_{14}O = CH_2 \cdot C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2$  (S. 50). Liefert beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-cyclohexanol-(1) (WALLACH, C. 1915 II, 825; A. 414, 206). Beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium entsteht 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-cyclohexan (W.).

3. *1,1,3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(4)*  $C_8H_{14}O = (CH_3)_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ CH \cdot C(CH_3) \end{smallmatrix} > CH \cdot OH$ . B. Neben anderen Produkten aus  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure bei der Einw. von Jod in wäbr.  $Na_2CO_3$ -Lösung oder von Jod und HgO in feuchtem Äther (BOUGAULT, C. r. 150, 397). Entsteht in besserer Ausbeute beim Erwärmen von  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure mit Mercuriacetat in Eisessig auf dem Wasserbad und Verseifen des entstandenen Acetats (B., C. r. 150, 534). — Campherartig riechendes Öl.  $Kp_{100}$ :  $193^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,9310 (B., C. r. 150, 399). Unlöslich in Wasser; mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. Ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — Wird durch  $CrO_3$  in konz. Schwefelsäure (B., C. r. 150, 399) oder durch Mercuriacetat in Eisessig (B., C. r. 150, 534) zu 1,1,3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4), bei längerer Einw. von Chromsäure zu Essigsäure und  $\alpha,\alpha$ -Dimethylglutarsäure oxydiert.

Acetat  $C_{11}H_{18}O_2 = C_8H_{14} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Flüssigkeit.  $Kp$ :  $206-207^\circ$  (BOUGAULT, C. r. 150, 399).

4. *1,3,5-Trimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)*  $C_8H_{14}O = H_2C < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot CH \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH_2$ . B. Aus 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther (AUWERS, PETERS, B. 43, 3087). — Krystalle, die bei Berührung mit Petroläther-Dämpfen zerfließen.  $F$ :  $46^\circ$ .  $Kp_{17}$ :  $87-90^\circ$  (korr.);  $D_4^{20}$ :

0,9132 (Av., P.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1305,9 kcal/Mol (SUBOW, *Ж.* 45, 245; *C.* 1913 I, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* 42, 1097).  $n_D^{20}$ : 1,4705;  $n_D^{25}$ : 1,4735;  $n_D^{30}$ : 1,4809;  $n_D^{35}$ : 1,4872 (Av., P.). — Liefert beim Erhitzen mit  $\text{KHSO}_4$  im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck 1.5-Dimethyl-3-methylen-cyclohexen-(1) (Av., P.).

5. **1-Methyl-2-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclopenten-(1)**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  =

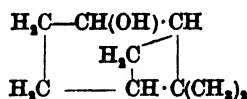
$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$  B. In geringer Menge neben 1-Methyl-2-isopropenyl-cyclopenten-(1) aus 1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten-(1) und  $\text{CH}_3\cdot\text{MgI}$  in Äther (HAWORTH, *Soc.* 103, 1250). — Campherartig riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{760}$ : 115°. — Spaltet schon beim Destillieren Wasser ab und liefert 1-Methyl-2-isopropenyl-cyclopenten-(1).

6. **1-Isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(4), Sabinenalkohol**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  =

$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$  B. Durch Reduktion von linksdrehendem Sabinenketon  $\text{HO}-\text{HC}-\text{CH}-\text{CH}_2$   $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  (Syst. No. 616) mit Natrium und Alkohol, neben gesättigten Anteilen (SEMLER, *B.* 35, 2049; Die ätherischen Öle, Bd. II [Leipzig 1906], S. 291). —  $\text{Kp}$ : 198—203°. D: 0,9344.  $n_D$ : 1,4702.

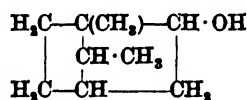
7. **6,6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2), Nopinol**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ , s. nebenstehende Formel.

$\alpha$ -Nopinol (*S.* 52). F: 101—102° (TSCHUGAJEW, KIRPITSCHEW, *Bl.* [4] 13, 800).  $[\alpha]_D^{20}$ : -9,17° (in Alkohol;  $c$  = 14). Absorptionsspektrum der 1n-alkohol. Lösung: TSCH., K.



8. **Inakt. 1,7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), inakt. Santenol**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ , s. nebenstehende Formel (*S.* 52).

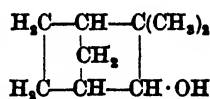
Zur Bildung aus Santen vgl. KOMPPA, HINTIKKA, *A.* 387, 310; *Bl.* [4] 21, 16; *C.* 1917 I, 406. — Schmilzt, über das saure Diphenat (F: 119—120°) gereinigt, bei 86° (KOMPPA, Priv.-Mitt.).  $\text{Kp}_{740}$ : 196° (K., H., *A.* 387, 310). — Wird im Organismus des Kaninchens in Santenolglucuronsäure (Syst. No. 2617) übergeführt (HÄMÄLÄINEN, *C.* 1912 II, 855). — Das Phenylurethan schmilzt bei 65° (K., H.).



Acetat  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  =  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 52).  $\text{Kp}_{750}$ : 215° (KOMPPA, HINTIKKA, *Bl.* [4] 21, 16);  $\text{Kp}_5$ : 85—89° (KONDAKOW, *Ж.* 43, 1115; *C.* 1912 I, 1010).  $D^{20}$ : 0,9859;  $n_D$ : 1,4593 (KOND.).

9. **2,2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3), Camphenilol**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ , s. nebenstehende Formel (*S.* 53). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 91,5—92° (KOMPPA, HINTIKKA, *A.* 387, 299).

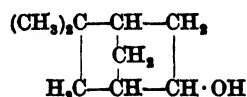
$\text{Kp}_{740}$ : 196—197° (K., H., *A.* 429, 181). — Liefert mit Chromsäure Camphenilon (K., H.). Beim Erhitzen mit  $\text{NaHSO}_4$  auf 190—200°, mit  $\text{KHSO}_4$  auf 175—180° oder mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  entsteht Santen (KOMPPA, HINTIKKA, *A.* 387, 302; vgl. K., H., *Bl.* [4] 21, 17; *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] 7, No. 9, S. 3; MEERWEIN, *A.* 405, 134 Ann. 1). — Wird im Organismus des Kaninchens in Camphenilolglucuronsäure (Syst. No. 2617) übergeführt (HÄMÄLÄINEN, *C.* 1912 I, 855).



Camphenilylxanthogensäuremethylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OS}_2$  =  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 53). B. Aus der Natriumverbindung des Camphenilols,  $\text{CS}_2$  und Dimethylsulfat in Äther-Toluol-Lösung (KOMPPA, ROSCHIER, *A.* 429, 181). — Öl.  $\text{Kp}_5$ : 147°.  $D_4^{20}$ : 1,1157.  $n_D^{20}$ : 1,5598. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Apobornylen und viel Apocyclen.

10. **2,2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5),  $\beta$ -Fenchocamphorol**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ , s. nebenstehende Formel. B.

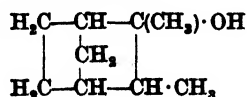
Das Acetat entsteht beim Erwärmen von Apocyclen (Ergw. Bd. V, S. 66) mit Eisessig und etwas Schwefelsäure auf 60° (ROSCHIER, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] 10, No. 1, S. 9; *C.* 1919 I, 728; KOMPPA, R., *A.* 429, 187). — Nicht rein erhalten. — Gibt beim Erwärmen mit alkal. Permanganat-Lösung trans-Apofenchocamphersäure und dl- $\beta$ -Fenchocamphoron.



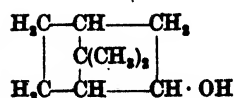
Acetat  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  =  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. s. o. —  $\text{Kp}_5$ : 81—82° (ROSCHIER, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] 10, No. 1, S. 9; *C.* 1919 I, 728; KOMPPA, R., *A.* 429, 187).  $D_4^{20}$ : 0,9971.  $n_D^{20}$ : 1,4601;  $n_D^{25}$ : 1,4623;  $n_D^{30}$ : 1,4729. — Gibt bei der Verseifung  $\beta$ -Fenchocamphorol.

11. **2,3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), Santenhydrat,  $\beta$ -Santenol**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ , s. nebenstehende Formel (*S.* 53).

Wird im Organismus des Kaninchens in  $\beta$ -Santenolglucuronsäure übergeführt, die bei der Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure Santen liefert (HÄMÄLÄINEN, *C.* 1912 II, 855).



12. *dl*-7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), *dl*- $\alpha$ -Fenchocamphorol  $C_{15}H_{18}O$  s. nebenstehende Formel. B. Aus *dl*- $\alpha$ -Fenchocamphoron durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (KOMPPA, ROSCHIER, *C.* 1918 I, 623). — F: 122–124°. Kp: 203°. Sublimiert in feinen Nadeln.



#### 4. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ .

1. *1.1.4-Trimethyl-cyclohepten-(5 oder 6)-ol-(3), Dihydroeucarveol*, auf Grund der konstitutiven Beziehung zu  $\alpha$ -Dihydroeucarvon (vgl. WALLACH, *A.* 403, 90, 93) zweckmäßig als  $\alpha$ -Dihydroeucarveol zu bezeichnen,  $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$  oder  $CH_3 \cdot HC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$  (*S.* 54). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium Tetrahydroeucarveol (WALLACH, *A.* 403, 90). Gibt ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 81–83° (W., *A.* 403, 93).

2. *[ $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -butenyl]-cyclohexan, Propenyl-cyclohexyl-carbinol*  $C_{10}H_{18}O = C_6H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot CH_3$ . (Wurde nicht frei von Dicyclohexyl erhalten). B. Aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Crotonaldehyd (DOUBIS, *C. r.* 157, 57). — Unangenehm riechende, sirupöse Flüssigkeit. Kp<sub>16</sub>: 112–114°. — Gibt bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 195–200° ein Gemisch von Propyl-cyclohexyl-keton und viel Butylcyclohexan.

3. *1-[ $\beta$ -Oxy-isobutyl]-cyclohexen-(1)*  $C_{10}H_{18}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus 1-Acetonyl-cyclohexen-(1) und  $CH_3 \cdot MgI$  (HAWORTH, FIFE, *Soc.* 105, 1670). — Nach Citronen riechendes Öl. Kp<sub>17</sub>: 106°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9258. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4804. — Liefert beim Erwärmen mit wäbr. Oxalsäure-Lösung 1-[ $\beta$ - $\beta$ -Dimethyl-vinyl]-cyclohexen-(1), beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  auf 150° 1-[ $\beta$ -Methyl-allyl]-cyclohexen-(1). — Gibt ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 105°.

4. *1-Methyl-3-allyl-cyclohexanol-(2)*  $C_{10}H_{18}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . B. Aus 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanon-(2) durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (CORNUBERT, *C. r.* 159, 76). — Mentholartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>11</sub>: 105° (korr.). — Bildet ein flüssiges Phenylurethan.

5. *1-Methyl-3-allyl-cyclohexanol-(3), 1-Methyl-3-[propen-(3<sup>2</sup>)-yl]-cyclohexanol-(3)*  $C_{10}H_{18}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH(CH_3) \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$  aus rechts-drehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (*S.* 54). Kp<sub>10</sub>: 206–209°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9134; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9225 (SAIZEW, *Ж.* 43, 345; *C.* 1911 I, 204). Dreht die Ebene des polarisierten Lichts nicht (*S.*, *Ж.* 47, 2129; *C.* 1916 II, 387). — Bei der Oxydation mit wäbr.  $KMnO_4$ -Lösung erhält man 1-Methyl-3-[ $\beta$ - $\gamma$ -dioxy-propyl]-cyclohexanol-(3), 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3) und Oxalsäure (*S.*, *Ж.* 43, 347). Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff und Umsetzen des Chlorids mit  $Ag_2CO_3$  rechtsdrehendes 1-Methyl-3-allyl-cyclohexen-(3) (*S.*, *Ж.* 47, 2129; *C.* 1916 II, 387).

6. *1-Methyl-3-allyl-cyclohexanol-(4)*  $C_{10}H_{18}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH(CH_3) \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . B. Aus 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanon-(4) durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (CORNUBERT, *C. r.* 159, 76). — Mentholartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>17</sub>: 108°. — Bildet ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 98–99° (C.).

7. *1-Methyl-4-allyl-cyclohexanol-(3), 1-Methyl-4-[propen-(4<sup>2</sup>)-yl]-cyclohexanol-(3)*  $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH(CH_3) \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$  (*S.* 54). Kp<sub>15</sub>: 110–112° (CORNUBERT, *C. r.* 159, 76). — Bildet ein flüssiges Phenylurethan.

8. *1-Methyl-2-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(3), o-Menthen-(3)-ol-(3)*  $C_{10}H_{18}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .

a) „cis“-Form. B. Aus „cis“-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (PERKIN, *Soc.* 99, 753). — Nach Terpeneol und Pfefferminz riechendes Öl. Kp<sub>15</sub>: 107–108°. — Liefert beim Erhitzen mit 6%iger Oxalsäure-Lösung „cis“-o-Menthadien-(3.8.9)).

b) „trans“-Form. *B.* Aus „trans“-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester und  $\text{CH}_3\cdot\text{MgI}$  in Äther (PERKIN, *Soc.* 99, 751). — Nach Menthol riechendes Öl.  $\text{Kp}_{30}$ : 110° bis 111°. — Liefert beim Erhitzen mit 6%iger Oxalsäure-Lösung „trans“-o-Menthadien-(3.8(9)).

9. **1-Methyl-2-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(4), o-Menthen-(4)-ol-(8)**  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus 2-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester und  $\text{CH}_3\cdot\text{MgI}$  in Äther (PERKIN, *Soc.* 99, 756). — Nach Pfefferminz riechender, zäher Sirup.  $\text{Kp}_{30}$ : 110°. — Bei der Oxydation mit alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung entsteht  $\beta$ -Methyl- $\beta'$ -[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-adipinsäure (isoliert als Lactonsäure, Syst. No. 2619). Liefert bei 10-tägigem Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure o-Menthadien-(4.8(9)). — Das Phenylurethan schmilzt bei 119—120°.

10. **1-Methyl-2-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(5), o-Menthen-(5)-ol-(8)**  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus 2-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester und  $\text{CH}_3\cdot\text{MgI}$  in Äther (PERKIN, *Soc.* 99, 736). — Terpeneolartig riechender Sirup.  $\text{Kp}_{74}$ : 198—200° (geringe Zersetzung);  $\text{Kp}_{100}$ : ca. 140°;  $\text{Kp}_{30}$ : 110—112°.  $\text{D}_4^{20}$ : 0,9404.  $n_D^{20}$ : 1,4792. — Gibt beim Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit 6%iger Oxalsäure-Lösung o-Menthadien-(5.8(9)). — Das Phenylurethan schmilzt bei 118—119°.

11. **1-Methyl-2-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(6), o-Menthen-(6)-ol-(8)**  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus 2-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und  $\text{CH}_3\cdot\text{MgI}$  in Äther (PERKIN, *Soc.* 99, 740). — Zähes, nach Terpeneol und Menthol riechendes Öl.  $\text{Kp}_{74}$ : 200—202° (geringe Zersetzung);  $\text{Kp}_{30}$ : 107—108°.  $\text{D}_4^{20}$ : 0,9412.  $n_D^{20}$ : 1,4811. — Liefert beim Erhitzen mit 5%iger Oxalsäure-Lösung oder beim Schütteln mit 6%iger Schwefelsäure o-Menthadien-(6.8(9)). Die Lösung in Acetanhydrid wird durch einen Tropfen Schwefelsäure orangebraun gefärbt.

12. **1-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(1), m-Menthen-(1)-ol-(8)**  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$  (vgl. S. 54).

a) Linksdrehendes m-Menthen-(1)-ol-(8). *B.* Aus 1-1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3)-methylester und  $\text{CH}_3\cdot\text{MgI}$  in Äther (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 103, 2237). —  $\text{Kp}_{30}$ : 106—108°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —45,9° (in Essigester; c = ca. 5). — Liefert mit konz. Salzsäure l-Silvestren-bis-hydrochlorid.

b) m-Menthen-(1)-ol-(8) von unbekanntem optischem Verhalten. Ist ein Bestandteil des Silvesterpineols (S. 40, No. 18) (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *Soc.* 103, 1234; A. 399, 166).

13. **1-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(2), m-Menthen-(2)-ol-(8)**  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ .

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus d-1-Methyl-3-acetyl-cyclohexen-(2) und Methylmagnesiumjodid in Äther (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, A. 379, 148; *Soc.* 99, 129). —  $\text{Kp}_{70}$ : 206—208°;  $\text{Kp}_{25}$ : 103—105°.  $\text{D}_4^{20}$ : 0,923.  $n_D^{20}$ : 1,4728.  $[\alpha]_D^{20}$ : +55,56°. — Liefert mit 2%iger  $\text{KMnO}_4$ -Lösung bei 0°  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure. Bei der Einw. von 1,5%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht rechtsdrehendes m-Menthadien-(2.8(9)). — Das Phenylurethan schmilzt bei 124°.

b) Inaktive Form (S. 54). *B.* (Aus 3-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester .... (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* 87, 1101); vgl. HAWORTH, PERKIN, WALLACH, A. 379, 141; *Soc.* 99, 125). —  $\text{Kp}_{30}$ : 110°.  $\text{D}_4^{20}$ : 0,9281.  $n_D^{20}$ : 1,4772. — Gibt beim Erhitzen mit 6%iger Oxalsäure-Lösung inakt. m-Menthadien-(2.8(9)). — Das Phenylurethan schmilzt bei 127° (Zers.).

14. **1-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(3), m-Menthen-(3)-ol-(8)**  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ .

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus d-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3)-äthylester und  $\text{CH}_3\cdot\text{MgI}$  in Äther (LUFF, PERKIN, *Soc.* 99, 524). — Zäher Sirup.  $\text{Kp}_{25}$ : 107—108°.  $\text{D}_4^{20}$ : 0,9235.  $n_D^{20}$ : 1,4791.  $[\alpha]_D^{20}$ : +20,9° (in Essigester; c = 3,6). — Liefert beim Erhitzen mit 5%iger Oxalsäure-Lösung rechtsdrehendes m-Menthadien-(3.8(9)).

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus l-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3)-äthylester und  $\text{CH}_3\cdot\text{MgI}$  in Äther (LUFF, PERKIN, *Soc.* 99, 525). —  $\text{Kp}_{14}$ : 102—103°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —18,5° (in Essigester; c = 4,5). — Liefert beim Erhitzen mit 5%iger Oxalsäure-Lösung linksdrehendes m-Menthadien-(3.8(9)).



c) Inaktive Form (*S. 55*). Zur Darstellung aus dl-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3)-äthylester und  $CH_3 \cdot MgI$  vgl. LUFF, PERKIN, *Soc. 97*, 2153. —  $Kp_{20}$ : 115°.  $D_4^{20}$ : 0,9268.  $n_D^{20}$ : 1,4798. — Liefert beim Kochen mit 6%iger Oxalsäure-Lösung inakt. m-Menthadien-(3,8(9)). — Das Phenylurethan schmilzt bei 130° (L., P.).

15. **1-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(4), m-Menthen-(4)-ol-(8)**  
 $C_{10}H_{18}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus 1-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther, in sehr geringer Menge (PERKIN, *Soc. 97*, 2147). — Nach Terpeneol und Menthol riechendes Öl.  $Kp_{20}$ : 115–117°. — Liefert beim Kochen mit 6%iger Oxalsäure-Lösung m-Menthadien-(4,8(9)), vielleicht im Gemisch mit m-Menthadien-(4,3(8)) (P., *Soc. 97*, 2134, 2147).

16. **1-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(5), m-Menthen-(5)-ol-(8)**  
 $C_{10}H_{18}O = HC < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .

a) Rechtsdrehende Form. B. Aus d-3-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (PERKIN, *Soc. 97*, 2141). — Nach Terpeneol und Menthol riechendes Öl.  $Kp_{20}$ : 115°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +36,7° (in Alkohol; c = 4,5). — Liefert bei aufeinanderfolgender Oxydation mit  $KMnO_4$  und  $CrO_3$   $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-adipinsäure (isoliert als cis- und trans-Lactonsäure, Syst. No. 2619). Liefert beim Erhitzen mit 6%iger Oxalsäure-Lösung d-m-Menthadien-(5,8(9)), möglicherweise im Gemisch mit wenig m-Menthadien-(5,3(8)). Die Lösung in Essigsäureanhydrid färbt sich mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure vorübergehend rot, dann violett.

b) Links-drehende Form. B. Aus l-3-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (PERKIN, *Soc. 97*, 2143). —  $Kp_{20}$ : 104–105°.  $[\alpha]_D^{25}$ : –32,6° (in Essigester; c = 5). — Verhält sich bei der aufeinanderfolgenden Oxydation mit  $KMnO_4$  und  $CrO_3$  wie die rechtsdrehende Form. Gibt beim Kochen mit 6%iger Oxalsäure-Lösung l-m-Menthadien-(5,8(9)), vielleicht im Gemisch mit wenig m-Menthadien-(5,3(8)).

c) Inaktive Form. B. Aus dl-3-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (PERKIN, *Soc. 97*, 2139). — Nach Terpeneol und Pfefferminz riechendes Öl.  $Kp_{20}$ : 115–117°. — Liefert beim Kochen mit 6%iger Oxalsäure-Lösung dl-m-Menthadien-(5,8(9)), vielleicht im Gemisch mit wenig m-Menthadien-(5,3(8)).

17. **1-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(6), m-Menthen-(6)-ol-(8)**  
 $C_{10}H_{18}O = HC < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .

a) Links-drehende Form, d-m-Menthen-(6)-ol-(8). B. Aus d-3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (HAWORTH, PERKIN, *Soc. 103*, 2233). —  $Kp_{20}$ : 106–107°.  $[\alpha]_D^{25}$ : –2,73° (in Äther; c = 16,7). — Liefert mit konz. Salzsäure d-Silvestren-bis-hydrochlorid.

b) Rechtsdrehende Form, l-m-Menthen-(6)-ol-(8). B. Aus l-3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-methylester und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (HAWORTH, PERKIN, *Soc. 103*, 2234). —  $Kp_{21}$ : 106–108°.  $[\alpha]_D$ : ca. +1°. — Liefert mit konz. Salzsäure l-Silvestren-bis-hydrochlorid.

c) m-Menthen-(6)-ol-(8) von unbekanntem optischen Verhalten. Bildet einen Bestandteil des Silveterpeneols (s. u.) (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *Soc. 103*, 1234; A. 399, 166).

18. **Silveterpeneol**  $C_{10}H_{18}O$  (*S. 55*). Ist als Gemisch von m-Menthen-(1)-ol-(8) und m-Menthen-(6)-ol-(8) erkannt worden (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *Soc. 103*, 1234; A. 399, 166). — Liefert bei der Oxydation mit verd.  $KMnO_4$ -Lösung bei 0° 1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten-(1), das Lacton der 5-Oxo-3-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-hexan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 2475), „Silveglyoxin“  $C_{10}H_{18}O_2$  (Syst. No. 575) und andere Produkte (H., P., W.). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium m-Menthanol-(8) (W., A. 361, 60). Über das Verhalten bei der Wasserabspaltung durch 15%ige wäbr. Oxalsäure-Lösung vgl. H., P., W., *Soc. 103*, 1237. Gibt beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure ein Gemisch von „cis“- und „trans“-m-Menthadiol-(1,8) (H., P., W., *Soc. 103*, 1233; A. 399, 161). Gibt mit Brom in Eisessig m-Cymol (H., P., W.).

19. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1)-ol-(4), p-Menthen-(1)-ol-(4), Terpinenol-(4)**  $C_{10}H_{18}O = CH_2 \cdot C < \begin{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$  (*S. 55*). Rechts-drehende Form. V. Im Muskatnöl (SCHIMMEL & Co., C. 1910 I, 1719). Im Cypressenöl (SCH. & Co., C. 1918 I, 1973). Im Shō-Gyōl (NAGAI, zit. v. GILDM.-HOFFM., 3. Aufl. Bd. I [Militz 1928], S. 462).  $Kp$ : 206–210°;  $D_4^{20}$ : 0,942;  $n_D^{20}$ : +24,5° bzw.  $Kp$ : 210–212°;  $D_4^{20}$ : 0,948;  $n_D^{20}$ : +24,3° (N.). — Gibt ein Nitrosochlorid vom Schmelzpunkt 111–112°, ein

Nitrolpiperidid vom Schmelzpunkt 172—174°, ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 71—72° und ein  $\alpha$ -Naphthylurethan vom Schmelzpunkt 105,5—106,5° (N.).

20. **1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(1), p-Menthen-(1)-ol-(8),  $\alpha$ -Terpineol**  $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 56). V. Linksdrehendes  $\alpha$ -Terpineol ist gefunden worden: Im destillierten Limettöl (HAENSEL, C. 1910 I, 1612). Im Borneocampheröl (SCHIMMEL & Co., C. 1918 I, 1972). Im Harzsaft aus dem Kernholz der Douglasfichte (SCHORGER, Am. Soc. 39, 1043). — Inaktives  $\alpha$ -Terpineol wurde im Réunion-Geraniumöl gefunden (SCHIMMEL & Co., C. 1910 II, 1756; 1911 II, 1802). —  $\alpha$ -Terpineolfractionen von unbekanntem optischem Verhalten finden sich im Öl der Blüten von Robinia Pseudacacia (ELZE, Ch. Z. 34, 814) und im Bergamottöl (E., Ch. Z. 34, 538).

a) **Rechtsdrehendes  $\alpha$ -Terpineol, d- $\alpha$ -Terpineol**  $C_{10}H_{18}O$  (S. 56). B. Durch Einw. von 62%iger wäBriger Toluolsulfonsäure-Lösung auf rechtsdrehendes griechisches Terpinöl bei 19—20° (Terpinwerk, D.R.P. 223795; C. 1910 II, 512). — Das Nitrosochlorid liefert beim Erwärmen mit 90%igem Alkohol linksdrehendes 1.8-Oxido-p-menthanon-(2)-oxim (CUSMANO, G. 49 I, 37).

b) **Inakt.  $\alpha$ -Terpineol, dl- $\alpha$ -Terpineol**  $C_{10}H_{18}O$  (S. 58). B. Bei der Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf  $\alpha$ -Pinen (aus amerikanischem Terpinöl) in Eisessig bei 40—60° (HENDERSON, SUTHERLAND, Soc. 101, 2290). Durch Einw. von Ameisensäure auf  $\alpha$ -Pinen oder von 0,5%iger Oxalsäure-Lösung auf Terpinhydrat (ASCHAN, C. 1919 I, 284). Aus 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1) und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (WALLACH, C. 1915 II, 825; A. 414, 207). Das Acetat entsteht neben Terpin-diäetat bei längerer Einw. von Acetanhydrid auf Cineol bei 20° in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure oder wasserfreiem  $FeCl_3$  (KNOEVENAGEL, A. 402, 140). —  $Kp_{12}$ : 99—100° (STADNIKOW, ZK. 47, 1113; C. 1916 I, 1067);  $Kp_{14}$ : 102—103° (KN.);  $Kp_{16}$ : 104—107° (ST.).  $D_4^{20}$ : 0,9337;  $n_D^{20}$ : 1,4783 (KN.). —  $\alpha$ -Terpineol gibt mit Ozon in Hexan-Lösung ein Ozonid (s. u.) (HARRIES, B. 45, 942). Beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel bei 350—360° entsteht p-Cymol (SABATIER, GAUDION, C. r. 168, 671).  $\alpha$ -Terpineol gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter nicht näher angegebenen Bedingungen (BÉHAL, C. r. 160, 1763) oder von kolloidem Palladium (WALLACH, A. 381, 55) p-Menthanol-(8). Liefert bei Einw. von Tonerde bei 200—280° (BASF, D. R. P. 254665; C. 1913 I, 347; Frdl. 10, 1336), von Kupfer bei 300° (NEAVE, Soc. 101, 514) oder beim Erhitzen mit Glykolid (J. D. RIEDEL A.-G., D. R. P. 281902; C. 1915 I, 408; Frdl. 12, 87) Dipenten. Einw. von Jod: CASANOVA, Boll. chim. farm. 49, 957; C. 1911 I, 731. Liefert mit  $NaOCl$  in essigsaurer Lösung 2-Chlor-p-menthandiol-(1.8) und 1-Chlor-p-menthandiol-(2.8)(?) (SZAWIŃSKI, C. 1918 I, 920). Gibt bei Einw. von 40%iger Schwefelsäure bei 0° nahezu quantitativ Terpinhydrat (ASCHAN, C. 1919 I, 284). Die aus dl- $\alpha$ -Terpineol und  $C_2H_5 \cdot MgI$  entstehende Verbindung  $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot MgI$  (s. u.) liefert mit Äthylacetat oder Äthylbutyrat beim Kochen in Äther einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  (Ergw. Bd. V, S. 88 No. 63) (STADNIKOW, ZK. 47, 1118; C. 1916 I, 1067). — Das Phenylurethan schmilzt nach WALLACH (A. 275, 104) und PERKIN (Soc. 85, 667) bei 113°, nach KNOEVENAGEL (A. 402, 141) bei 109°. —  $\alpha$ -Terpineol wird aus dem Organismus des Kaninchens als dl- $\alpha$ -Terpineolglucuronsäure (Syst. No. 2617) ausgeschieden (HÄMÄLÄINEN, Bio. Z. 50, 221). — Bestimmung von  $\alpha$ -Terpineol mit Hilfe von Brom: KLIMONT, NEUMANN, SCHWENK, Ar. 250, 579.

$C_{10}H_{17} \cdot O \cdot MgI$ . B. Aus dl- $\alpha$ -Terpineol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, ZK. 45, 1913; C. 1914 I, 1826). — Weißes Pulver. Bildungswärme: TSCH., ZK. 45, 1920; C. 1914 I, 1827. Bildet mit dl- $\alpha$ -Terpineol in Benzol Komplexverbindungen; Wärmetönung der Reaktion mit 1 und mit 2 Mol Terpeneol: TSCH. Verhalten beim Erhitzen mit Estern s. o.

Ozonid des dl- $\alpha$ -Terpineols  $C_{10}H_{18}O_4$ . B. Bei der Einw. von Ozon auf dl- $\alpha$ -Terpineol in Hexan-Lösung (HARRIES, B. 45, 942). — Spröde Masse, die bei langem Trocknen etwas klebrig wird (aus Äther durch Petroläther gefällt). Leicht löslich außer in Benzol und Hexan. — Ist wenig explosiv.

Nitrosochlorid des dl- $\alpha$ -Terpineols  $C_{10}H_{18}O_2NCl =$

$CH_3 \cdot ClC \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 60). Nadeln (aus Essigester). F: 117° (KNOEVENAGEL, A. 402, 142). — Bildet beim Erhitzen mit Pyridin in Aceton das Oxim des p-Menthen-(1)-ol-(8)-ons-(6) (WALLACH, A. 414, 261). [Mit Natriumacetat in Eisessig erhält man ausschließlich das Oxim des 1.8-Oxido-p-menthanons-(2) ... (WAL., ... S. 302); vgl. WAL., A. 414, 260]; beim Erwärmen mit 90%igem Alkohol auf 65° entsteht daneben das Oxim des p-Menthen-(1)-ol-(8)-ons-(6) (CUSMANO, G. 49 I, 31). Liefert beim Erhitzen mit Hydroxylamin in methylalkoholisch-ätherischer Lösung das Oxim des 1-Hydroxylamino-p-menthanol-(8)-ons-(2) (Syst. No. 1938) (CUSMANO, LINARI, G. 42 I, 5). Liefert mit Natriumazid dl- $\alpha$ -Terpineol-nitrosoazid (Syst. No. 739) (FORSTER, NEWMAN, Soc. 99, 250).

Ein optisch aktives  $\alpha$ -Terpineol-nitrosochlorid gibt beim Kochen mit Semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol Terpeneol und das Semicarbazon eines p-Menthen-(1)-ol-(8)-ons-(6) von unbekannter Drehungsrichtung (RUFF, ALTENBURG, B. 43, 3473).

Acetat des dl- $\alpha$ -Terpineols, dl- $\alpha$ -Terpinyl-acetat  $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 60). B. s. bei dl- $\alpha$ -Terpineol. —  $K_{p11}$ : 104—106° (KNOEVENAGEL, A. 402, 140);  $K_{p15}$ : 102—103° (BARILLET, BERTHELE, Bl. [4] 17, 21).  $D^{20}_D$ : 0,9704;  $n^{20}_D$ : 1,4689 (BA., BM.). — Geschwindigkeit der Verseifung des reinen dl- $\alpha$ -Terpinyl-acetats und seiner Gemische mit Linalylacetat durch alkoh. Kalilauge: BA., BE.

21. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-ol-(2), p-Menthen-(3)-ol-(2), Carvenol**  $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_3 & CH_3 \\ CH(OH) & CH \end{smallmatrix} > C \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Erwärmen von p-Menthadiol-(2,4) mit wäbr. Oxalsäure-Lösung, neben anderen Produkten (WALLACH, A. 414, 202). — Nicht rein erhalten.  $K_p$ : 219—221°;  $K_{p15}$ : 107—109°;  $D^{20}_D$ : 0,925;  $n^{20}_D$ : 1,479. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Carvenon. Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium entsteht Carvomenthol (S. 19, No. 12e).

22. **1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(3), p-Menthen-(3)-ol-(8)**  $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_3 & CH_3 \\ CH & CH \end{smallmatrix} > C \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .

a) Rechtsdrehende Form. B. Aus d-4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (CHOU, PERKIN, Soc. 99, 537). — Zähes Öl.  $K_{p20}$ : 105°.  $D^{20}_D$ : 0,9236.  $n^{20}_D$ : 1,4783.  $[\alpha]_D$ : +83,2° (in Essigester; c = 4,5). Ist flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt beim Kochen mit 5%iger wäbr. Oxalsäure-Lösung rechtsdrehendes p-Menthadien-(3,8(9)).

b) Inaktive Form (S. 61). B. Aus 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(3) und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (PERKIN, WALLACH, A. 374, 207; Soc. 97, 1432). — F: 39—40°.  $K_p$ : 205°;  $K_{p15}$ : 97°.  $D^{20}_D$ : 0,921.  $n^{20}_D$ : 1,4769. — Gibt bei Einw. von Methylmagnesiumjodid, von 1%iger Schwefelsäure oder von wäbriger 5%iger Oxalsäure-Lösung inakt. p-Menthadien-(3,8(9)). — Das Phenylurethan schmilzt bei 128° (Zers.).

23. **1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexanol-(1), p-Menthen-(4(8))-ol-(1),  $\gamma$ -Terpineol**  $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot (HO)C < \begin{smallmatrix} CH_3 & CH_3 \\ CH_2 & CH_2 \end{smallmatrix} > C \cdot C(CH_3)_2$  (S. 61).  $D^{20}_D$ : 0,8948 (ELJKMAN, Chem. Weekbl. 8 [1910], 673; C. 1911 II, 1029).  $n^{20}_D$ : 1,4628;  $n^{20}_B$ : 1,4730;  $n^{20}_\gamma$ : 1,4790.

24. **1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexanol-(3), p-Menthen-(4(8))-ol-(3), Pulegol**  $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_3 & CH_3 \\ CH_2 & CH(OH) \end{smallmatrix} > C \cdot C(CH_3)_2$ . Linksdrehende Form. B. Durch Reduktion von Pulegon mit Natrium und absol. Alkohol; Isolierung mittels des sauren Phthalsäureesters (PAOLINI, R. A. L. [5] 28 II, 190, 239). — Riecht schwach nach Menthol. Nadeln. F: 46—47°.  $K_p$ : 209—210°.  $[\alpha]_D$ : -54°6' (in absol. Alkohol; c = 4,9).

25. **1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexanol-(1), p-Menthen-(8(9))-ol-(1),  $\beta$ -Terpineol**  $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot (HO)C < \begin{smallmatrix} CH_3 & CH_3 \\ CH_2 & CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3$  (S. 62).  $D^{20}_D$ : 0,8703 (ELJKMAN, Chem. Weekbl. 8 [1910], 673; C. 1911 II, 1029).  $n^{20}_D$ : 1,4461;  $n^{20}_B$ : 1,4553;  $n^{20}_\gamma$ : 1,4790 (E.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium p-Menthanol-(1) (WALLACH, A. 381, 58).

Nitrosochlorid  $C_{10}H_{17}O_2NCl$  (S. 62). Liefert beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol oder beim Erwärmen mit Pyridin und Aceton ein ungesättigtes Oxyoxim  $C_{10}H_{17}O_2N$  (Syst. No. 740), das beim Behandeln mit 10%iger Schwefelsäure ein Keton  $C_{10}H_{14}O$  (Hptw. Bd. VII, S. 162), mit wäbr. Oxalsäurelösung einen Aldehyd  $C_{10}H_{16}O$  [p-Menthadien-(1,x)-al-(9), Hptw. Bd. VII, S. 158] liefert (WALLACH, A. 345, 130; 414, 263). Bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung mit Hilfe von Methanol bezw. Alkohol entstehen bei 120—121° bezw. 94—97° schmelzende gesättigte Verbindungen, die bei der Einw. von verd. Schwefelsäure oder Oxalsäure dasselbe Keton  $C_{10}H_{14}O$  ergeben, das auch aus dem ungesättigten Oxyoxim (s. o.) entsteht (W., A. 414, 265).

26. **1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexanol-(2), p-Menthen-(8(9))-ol-(2), Dihydrocarveol**  $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_3 & CH_3 \\ CH(OH) & CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3$  (S. 63). V. Das Acetat eines Dihydrocarveols unbekannter Drehungsrichtung findet sich im amerikanischen Krauseminöl (NELSON, vgl. SCHMOEL & Co., Ber. April 1912, 75; C. 1912 I, 1716).

a) Rechtsdrehendes(?) Dihydrocarveol. Gibt mit  $B_2O_3$  bei 200° u. a. l(?) -Limonen (MERESCHKOWSKI, ZK. 45, 1686; C. 1914 I, 1425).

b) Linksdrehendes Dihydrocarveol. An einem Dihydrocarveol von  $[\alpha]_D^{20} = -33,6^\circ$  wurde der Dispersionskoeffizient  $[a]_D = [a]_C = 1,89$  gefunden (TSCHUGAJEW, Ph. Ch. 76, 471).

c) Inaktives Dihydrocarveol. B. In geringer Menge aus Dihydropinolinhydrat beim Erwärmen mit wäBr. Oxalsäure-Lösung, neben anderen Produkten (WALLACH, A. 414, 204).

Verhalten von Dihydrocarveol gegen Magensaft: HÄMÄLÄINEN, C. 1913 I, 2052. Verfüttertes Dihydrocarveol wird im Kaninchenharn als Dihydrocarveol-glucuronsäure ausgeschieden (HÄ., C. 1912 II, 854).

27. *Derivat eines p-Menthen-(8<sup>9</sup>) oder 4<sup>(8)</sup>-ols-(2)*  $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \cdot C \cdot C(CH_3)_2$ .

Isopinoldibromid  $C_{10}H_{16}OBr_2 = CH_3 \cdot BrC \begin{array}{c} \text{CHBr} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot BrC \begin{array}{c} \text{CHBr} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \cdot C \cdot C(CH_3)_2$  (S. 65). Wird in Gegenwart von kolloidalem Palladium zu Dihydroisopinoldibromid hydriert (OTTMEYER, vgl. BORSCHKE, HEIMBÜRGER, B. 48, 850). Hydrierung in Gegenwart von Chinolin oder Piperidin: B., H.

28. *1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexanol-(3), p-Menthen-(8<sup>9</sup>)-ol-(3), Isopulegol*  $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH(OH)} \end{array} \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3$  (S. 65). (Aus d-Citronellal hergestellte Präparate von fraglicher Einheitlichkeit.) B. Bei der Einw. von Sauerstoff auf Citronellal im Sonnenlicht bei Gegenwart von Wasser, neben anderen Produkten (SERNAGIOTTO, R. A. L. [5] 24 I, 851; G. 45 II, 83). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Citronellal mit der 5-fachen Menge 85–90%iger Ameisensäure bei 0° und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (FRINGS, C. 1917 II, 289). Aus Citronellal und Ameisensäure bei 100° (P.). Aus Citronellal durch Behandlung mit Acetanhydrid und Schwefelsäure, neben dem Acetat des Isopulegols und einer Verbindung  $C_{20}H_{34}O$  (Ergw. Bd. I, S. 387) (WEGSCHEIDER, SPÄTH, M. 30, 848). Entsteht bei der Einw. von Allylbromid bzw. Cyclohexylbromid und Magnesium auf Citronellal neben Allylcitronellol bzw. Cyclohexylcitronellol (RUPP, A. 402, 174). Isopulegol entsteht ferner beim Erhitzen des trocknen Natriumsalzes der Isopulegolphosphinsäure (Ergw. Bd. I, S. 387) (DODGE, Am. Soc. 37, 2758). — Ein durch Behandeln von Citronellal mit Acetanhydrid hergestelltes Isopulegol (Kp.: 85°;  $D_4^{20} = 0,9186$ ;  $n_D^{20} = 1,4730$ ;  $n_D^{25} = 1,448'$  [ $l = 10$  cm]) lieferte beim Erhitzen mit Natriumäthylat und Alkohol im Autoklaven auf 210° ein Gemenge von rechtsdrehendem Citronellol und linksdrehendem 1-Methyl-cyclohexanol-(3) (SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. 1913, 87; C. 1913 II, 1924).

Dipulegyläther oder Diisopulegyläther  $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$ . Diese Formel wird einer Verbindung zuerteilt, die bei Citronellal (Ergw. Bd. I, S. 387) beschrieben ist.

Allophansäureester des Isopulegols  $C_{12}H_{20}O_3N_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 219° (BÉHAL, Bl. [4] 25, 479). Löslichkeit bei 17°: 0,263 g in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol, 0,222 g in 100 cm<sup>3</sup> Äther.

Isopulegolphosphinsäure  $C_{10}H_{16}O_3P$  s. bei Citronellal (Ergw. Bd. I, S. 387).

29. *1-Oxymethyl-4-isopropenyl-cyclohexan, p-Menthen-(8<sup>9</sup>)-ol-(7)*  $C_{10}H_{18}O = HO \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion des Methyl-esters der 4-Isopropenyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) mit Natrium (SEMMLER, ZAAR, B. 44, 56). — Riecht rosenartig. Kp<sub>10</sub>: 114–115°.  $D_4^{20} = 0,9284$ .  $n_D^{20} = 1,4819$ .

30. *1,3-Dimethyl-5-äthyl-cyclohexen-(3)-ol-(5)*  $C_{10}H_{18}O = H_3C \begin{array}{c} \text{CH(CH}_3\text{)} \text{---} \text{CH} \\ \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und  $C_2H_5 \cdot MgI$  in Äther (AUWERS, PETERS, B. 43, 3087). — Gelbe Flüssigkeit. — Liefert beim Erhitzen auf 150–160° oder mit Oxalsäure in Wasserstoffstrom 1,3-Dimethyl-5-äthyliden-cyclohexen-(3).

31. *1,1,3-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexen-(3),  $\alpha$ -Cyclogeraniol*  $C_{10}H_{18}O = H_3C \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} C(CH_3)_2 \\ \text{CH}_2 \cdot C(CH_3)_2 \end{array} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$  (vgl. S. 66). B. Durch Reduktion des Äthyl-esters bzw. Amids der  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure mit Natrium und Alkohol bzw. Isoamylalkohol (BOUVEAULT, Bl. [4] 7, 354). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 213–217°. — Liefert beim Erhitzen mit Brenztraubensäure ein Lacton  $C_{15}H_{20}O_3$  (s. u.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 75°.

Lacton  $C_{15}H_{20}O_3$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Cyclogeraniol mit Brenztraubensäure auf 120–140° (BOUVEAULT, Bl. [4] 7, 355). — Tafeln (aus siedendem Alkohol oder Äther + Petrol-

äther). F: 114°.  $Kp_{10}$ : 180°. Unlöslich in Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösungen. — Löst sich in verd. Alkalien unter Bildung von krystallisierbaren Salzen; Mineralsäuren bilden das Lacton zurück.

Acetat  $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Cyclogeraniol und Essigsäureanhydrid bei 100° (BOUVEAULT, *Bl.* [4] 7, 354). — Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 115°.

32. 1-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methyl-propyl]-cyclopenten-(1 oder 5),  $\alpha$ -Fencholenalkohol  $C_{10}H_{18}O = \begin{array}{c} H_3C-CH_2 \\ | \\ CH_2-C=CH \end{array} > CH \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$  oder  $\begin{array}{c} HC-CH_2 \\ | \\ CH_2-C-CH_2 \end{array} > CH \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$  (S. 66). Liefert beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium tert.-Dihydrofencholenalkohol (WALLACH, *C.* 1915 II, 828; *A.* 414, 227).

33. 1-Methyl-2-oxy-methyl-3-isopropyliden-cyclopentan, Pulegenalkohol  $C_{10}H_{18}O = H_2C \begin{array}{c} CH(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 - C(CH_3)_2 \end{array}$ . Linksdrehende Form. B. Durch Reduktion von Pulegensäuremethylester mit Natrium und Alkohol (RUPF, BÜRGIN, *B.* 43, 1228). — Dickflüssiges Öl.  $Kp_{10,5}$ : 105—105,5°.  $D_{20}^{20}$ : 0,9296.  $n_D^{20}$ : 1,4807.  $[\alpha]_D^{20}$ : -1,70°.

Acetat  $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Öl von fruchtartigem Geruch.  $Kp_{9,5}$ : 110,5 bis 111,5° (RUPF, BÜRGIN, *B.* 43, 1229).

34. 1-Cyclopentyl-cyclopentanol-(2), 2-Oxy-dicyclopentyl  $C_{10}H_{18}O = \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{array} > CH \cdot HC \begin{array}{c} CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{array}$ . B. Durch Reduktion von 1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2) (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* 153, 1014; *A. ch.* [8] 26, 51; WALLACH, *Ost. A.* 389, 181) oder 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (G., T.) mit Natrium und Alkohol. Neben Cyclopentanol und 1,1-Dioxy-dicyclopentyl bei der Reduktion von Cyclopentanon mit Natrium und alkoholhaltigem Äther (HARRIES, WAGNER, *A.* 410, 36). — Nadeln. F: 20° (G., T.).  $Kp$ : 235—236° (W., O.);  $Kp_{15}$ : 125—126° (G., T.);  $Kp_{15}$ : 116—117° (H., W.).  $D_{17}^{17}$ : 0,9785;  $n_D^{17}$ : 1,4884 (W., O.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (G., T.). — Liefert beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  auf 150° (W., O.), bei der Destillation in Gegenwart von  $ZnCl_2$  (G., T., *C. r.* 154, 1626; *Bl.* [4] 13, 540), bei der Einw. von HBr und Destillation des entstandenen Bromids (G., T.) oder beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  auf 180—190° (H., W., *A.* 410, 39) 1-Cyclopentyl-cyclopenten-(1 oder 2). — Das Phenylurethan schmilzt bei 88° bis 89° (G., T., *C. r.* 153, 1011; *A. ch.* [8] 26, 51; W., O., *A.* 389, 181).

35. Bicyclo-[0.4.4]-decanol-(2), 1-Oxy-dekahydronaphthalin, Dekahydro- $\alpha$ -naphthol,  $\alpha$ -Dekalol  $C_{10}H_{18}O = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH - CH_2 - CH_2 \end{array}$ .

Präparat von Leroux,  $\alpha$ -Naphthanol (S. 67).

S. 67, Zeile 14 v. u. statt „Kaliumdisulfid“ lies „Kaliumdisulfat“.

36. Bicyclo-[0.4.4]-decanol-(3), 2-Oxy-dekahydronaphthalin, Dekahydro- $\beta$ -naphthol,  $\beta$ -Dekalol  $C_{10}H_{18}O = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array}$ .

a)  $\beta$ -Dekalol vom Schmelzpunkt 75° (im *Hptw.* Präparat von Leroux,  $\beta$ -Naphthanol) (S. 67)<sup>1)</sup>. B. Neben dem  $\beta$ -Dekalol vom Schmelzpunkt 103° beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphthol mit Wasserstoff unter Druck auf 230° bei Gegenwart von  $Ni_2O_3$ ; man trennt die Isomeren durch Destillation unter vermindertem Druck und Krystallisation aus Petroläther (MASCARELLI, REOUSANT, *R. A. L.* [5] 20 II, 227; *G.* 42 II, 40; vgl. IPATJEW, *Ж.* 39, 700; *B.* 40, 1288). — F: 75°.

b)  $\beta$ -Dekalol vom Schmelzpunkt 103°<sup>1)</sup>. B. s. oben beim Isomeren vom Schmelzpunkt 75°. — Prismatische Krystalle (aus Petroläther). F: 103°; in organischen Lösungsmitteln im allgemeinen schwerer löslich als das Isomere vom Schmelzpunkt 75° (MASCARELLI, REOUSANT, *R. A. L.* [5] 20 II, 227; *G.* 42 II, 40).

c) Präparat von Ipatjew (S. 68). Ist als Gemisch der  $\beta$ -Dekalole vom Schmelzpunkt 75° und 103° erkannt worden (MASCARELLI, REOUSANT, *R. A. L.* [5] 20 II, 223; *G.* 42 II, 35). — Gibt beim Erhitzen mit Wasserstoff und Tonerde auf 358° bei 40 Atm. Druck  $\beta$ -Oktalin (IPATJEW, *B.* 43, 3386, 3390).

<sup>1)</sup> Zur Konfiguration vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] HÜCKEL, *A.* 441, 8, 11; 451, 109.

37. **4-Methyl-1-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(3), Thujylalkohol, Tanacetylalkohol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel.

a) Gewöhnlicher Thujylalkohol (Gemisch von Stereoisomeren) (S. 68). V. Im Nadelöl von *Thuja plicata* (ROSE, LIVINGSTON, *Am. Soc.* 34, 202). — Das aus Wermutöl gewonnene Gemisch stereoisomerer Thujylalkohole enthält einen rechtsdrehenden Thujylalkohol ( $[\alpha]_D^{20}$ : +50°; s. u.), der sich durch Krystallisation des sauren Phthalats aus Benzol + Petroläther und Verseifung des schwerer löslichen Anteils isolieren läßt (PAOLINI, DIVIZIA, *R. A. L.* [5] 21 I, 573; P., LOMONACO, *P. A. L.* [5] 23 II, 128). Aus dem aus  $\beta$ -Thujon erhältlichen Stereoisomeren-Gemisch wurde ein rechtsdrehender Thujylalkohol ( $[\alpha]_D^{20}$ : +117°; s. u.) durch Verseifung des aus Benzol + Petroläther umkrystallisierten sauren Phthalats (P., *R. A. L.* [5] 20 I, 770; G. 42 I, 48) bzw. dessen aus Alkohol umkrystallisierten Cinchoninsalzes (TSCHUGAJEW, FOMIN, *B.* 45, 1295) gewonnen; daneben wurde von PAOLINI, DIVIZIA (*R. A. L.* [5] 21 I, 571) ein rechtsdrehendes Präparat ( $[\alpha]_D^{20}$ : +43° bis +45°) und von TSCH., F. ein linksdrehender Thujylalkohol (s. u.) isoliert. — Konstanten von Thujylalkohol aus *Thuja plicata*: Kp: 210—220°;  $D^{20}$ : 0,9266;  $n_D^{20}$ : 1,4621;  $[\alpha]_D^{20}$ : +29,8° (ROSE, LIVINGSTON, *Am. Soc.* 34, 202). — Konstanten von Thujylalkohol aus französischem Wermutöl: Kp: 208—210°;  $D$ : 0,938;  $n_D^{20}$ : 1,4791;  $[\alpha]_D^{20}$ : +22,2° (P., D.). — Konstanten von Thujylalkohol aus  $\beta$ -Thujon: Kp<sub>761</sub>: 209,8—210°;  $D^{20}$ : 0,9202 (ÖSTLING, *Soc.* 101, 470). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1477,1 kcal/Mol (ROTH, ÖSTLING, *B.* 46, 313).  $n_D^{20}$ : 1,4612;  $n_D^{25}$ : 1,4638;  $n_D^{30}$ : 1,4696;  $n_D^{35}$ : 1,4747 (Ö.). Rotationsdispersion: TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* 76, 471. — Wird im Organismus des Kaninchens in eine Glucuronsäure übergeführt, die mit kalter verdünnter Schwefelsäure p-Menthandiol-(2.4)(?) liefert (HÄMÄLÄINEN, *C.* 1912 II, 854).

b) Rechtsdrehender Thujylalkohol von der Drehung  $[\alpha]_D^{20}$ : +117°,  $\beta$ -Thujylalkohol. B. s. o. — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp: 206°;  $D$ : 0,923;  $n_D^{20}$ : 1,4625;  $[\alpha]_D^{20}$ : +114,67° (PAOLINI, *R. A. L.* [5] 20 I, 770; G. 42 I, 48).  $D^{20}$ : 0,9187;  $[\alpha]_D^{20}$ : +116,93°; Rotationsdispersion: TSCHUGAJEW, FOMIN, *B.* 45, 1295. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure  $\beta$ -Thujon (P.). Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Kaliumtert.-amylat,  $CS_2$  und Methyljodid einen Thujylxanthogensäuremethylester, der sich beim Erhitzen auf 138° unter Bildung von  $\alpha$ -Thujen zersetzt (TSCH., F.).

c) Rechtsdrehender Thujylalkohol von der Drehung  $[\alpha]_D^{20}$ : +50°,  $\delta$ -Thujylalkohol. B. s. o. — Kp: 206°;  $D$ : 0,923;  $n_D^{20}$ : 1,4759;  $[\alpha]_D^{20}$ : +50,01° (PAOLINI, DIVIZIA, *R. A. L.* [5] 21 I, 574; P., LOMONACO, *R. A. L.* [5] 23 II, 128).

d) Linksdrehender Thujylalkohol. B. Man fällt die alkoh. Mutterlaugen, die man beim Umkrystallisieren des Cinchoninsalzes des sauren Phthalats aus dem Thujylalkohol aus  $\beta$ -Thujon erhält, mit Strychnin, krystallisiert das Strychninsalz aus Isobutylalkohol und verseift es mit Kalilauge (TSCHUGAJEW, FOMIN, *B.* 45, 1296). — F: 28°.  $[\alpha]_D^{20}$ : -9,12° (in Toluol; c = 36); Rotationsdispersion in Toluol: TSCH., F. — Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Kaliumtert.-amylat,  $CS_2$  und Methyljodid einen Thujylxanthogensäuremethylester, der sich beim Erhitzen auf 183° unter Bildung von  $\beta$ -Thujen zersetzt.

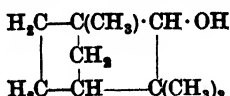
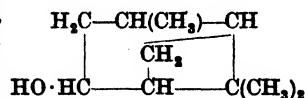
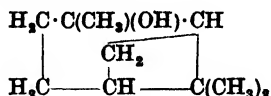
38. **2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2), Pinenhydrat, Methylnopinol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel. Bei 79° schmelzende Form. Stereoisomer mit dem Methylnopinol des *Hptw.*, S. 69. — B. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von linksdrehendem Pinan mit  $KMnO_4$  in Eisessig bei 28—30° (LIPP, *B.* 56, 2104). — Campherartig riechende, sehr flüchtige Nadeln (aus 50%igem Methanol). F: 79°. Kp<sub>761</sub>: 204—205°; Kp<sub>13</sub>: 93—95°.  $[\alpha]_D^{20}$ : -24,39° (in Äther). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit 5%iger Schwefelsäure Terpinhydrat.

Ein Präparat aus rechtsdrehendem Pinan zeigte Schmelzpunkt 77° (LIPP, *B.* 56, 2104 Anm. 23).

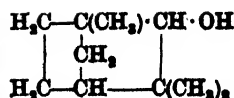
39. **2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(4), Dihydroverbenol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form. B. Durch Reduktion von d-Verbenon mit Natrium in feuchtem Äther (BLUMANN, ZEITSCHSEL, *B.* 46, 1191). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). Riecht ähnlich wie Verbenon. F: 58°. Kp: 218°.  $\alpha_D$ : +1°30' (10%ige alkoh. Lösung; l = 10 cm). — Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig rechtsdrehendes Dihydroverbenon.

Acetat  $C_{12}H_{20}O_2$  =  $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Riecht ähnlich wie Bornylacetat.  $D^{20}$ : 0,9926;  $\alpha_D$ : -0,50° (l = 2,5 cm) (B., Z., *B.* 46, 1192).

40. **1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), Fenchylalkohol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel.



a) **Links-drehender Fenchylalkohol, l-Fenchylalkohol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 70): Zur Reindarstellung über die Phthalestersäure (BERTRAM, HELLE, *J. pr.* [2] 61, 294) vgl. NAMETSKIN, SSKLIWANOWA, *Ж.* 49, 421; *J. pr.* [2] 106, 29. Reindarstellung durch Umkrystallisieren des Oxalsäureesters (s. u.): QVIST, A. 417, 294. — F: 49° (N., Ss.), 46,5–47° (Q.).  $Kp_{760}$ : 200–200,5° (N., Ss.);  $Kp$ : 201° bis 202° (Q.).  $[\alpha]_D^{20}$ : –12,93° (in Alkohol;  $p = 11,4$  (Q.));  $[\alpha]_D^{25}$ : –10,9° (in Alkohol;  $p = 10$ ) (N., Ss.), –14,03° (in Methanol;  $c = 5$ ) (TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* 76, 471); Rotationsdispersion in methyllkoholischer Lösung: TSCH. — Geht beim Leiten über Kupfer bei 300° in d-Fenchon über (NEAVE, *Soc.* 101, 514). Beim Erhitzen mit Wasserstoff unter Druck in Gegenwart von NiO und  $Al_2O_3$  entsteht Isobornylan (?) (IPATJEW, B. 45, 3209). l-Fenchylalkohol liefert beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  auf 200° Cyclofenchon, inakt.  $\delta$ -Fenchon, d- $\beta$ -Fenchon und wenig l- $\alpha$ -Fenchon (QVIST, A. 417, 282, 300; vgl. KOMPFA, ROSCHIER, C. 1917 I, 407). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäure auf 265° (nicht einheitliches) l- $\alpha$ -Fenchon (N., *Ж.* 47, 1603; C. 1916 II, 253; vgl. ZELINSKY, *Ж.* 36, 769). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht ein hochmolekularer, ungesättigter Kohlenwasserstoff (?) ( $Kp_{10}$ : 166–168°;  $D_4^{25}$ : 0,9535;  $n_D^{20}$ : 1,5193) (HINTIKKA, C. 1919 I, 837). Wasserabspaltung durch Aluminiumphosphat bei 210°: Q., A. 417, 300. — Wird im Organismus des Kaninchens in l-Fenchyl-glucuronsäure (Syst. No. 2617) übergeführt (HÄMÄLÄINEN, C. 1919 II, 855).



Oxalsäure-di-l-fenchylester  $C_{22}H_{34}O_4 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$ . B. Aus l-Fenchylalkohol und krystallisierter Oxalsäure bei 125° (QVIST, A. 417, 296). — Krystalle (aus Alkohol). F: 92,5–93,5°.  $[\alpha]_D^{25}$ : –48,52° (in Benzol;  $p = 11,4$ ). Leicht löslich in Äther, Ligroin, Aceton, Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in Wasser.

[l-Fenchyl]-xanthogensäuremethylester  $C_{13}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$ . Hellgelbes, schwach riechendes Öl. Erstarrt bei –18° nicht;  $Kp_{10}$ : 162°;  $D_4^{25}$ : 1,0825;  $n_D^{20}$ : 1,5468;  $[\alpha]_D^{25}$ : –125,4° (QVIST, A. 417, 306). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 493. — Gibt beim Erhitzen auf 230° Cyclofenchon und l- $\alpha$ -Fenchon (Q.; vgl. TSCH., *Ж.* 32, 363).

[l-Fenchyl]-xanthogensäureäthylester  $C_{15}H_{22}OS_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$ . Gelbe Flüssigkeit. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter vermindertem Druck (NAMETSKIN, SSKLIWANOWA, *Ж.* 49, 422; *J. pr.* [2] 106, 29). Gibt beim Erhitzen auf 150–230° Cyclofenchon und l- $\alpha$ -Fenchon.

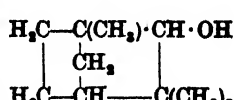
Methylen-bis-[l-fenchyl-xanthogenat]  $C_{22}H_{34}O_2S_4 = (C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S)_2$ .  $[\alpha]_D^{25}$ : –51,2° (in Toluol;  $c = 7,8$ ); Rotationsdispersion in Toluol und Absorptionsspektrum in Alkohol: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 494, 498.

[l-Fenchyl]-xanthogensäureethioanhydrid  $C_{22}H_{34}O_2S_2 = (C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS)_2S$ .  $[\alpha]_D^{25}$ : –25,65° (in Toluol;  $c = 6$ ) bzw. –53,83° (in Aceton;  $c = 6$ ) (TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 79, 474); Rotationsdispersion in Toluol und Aceton bei 20°: TSCH., O. in Toluol zwischen 0° und 81°: TSCH., PASTANOGOW, *Ph. Ch.* 85, 567. Absorptionsspektrum in Toluol, Aceton und Alkohol: TSCH., O., *Ph. Ch.* 79, 475; 85, 493.

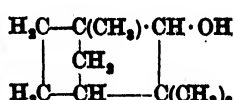
Bis-[l-fenchyl-xanthogen]  $C_{22}H_{34}O_2S_4 = (C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S)_2$ .  $[\alpha]_D^{25}$ : +98,90° (in Toluol;  $c = 4,4$ ); Rotationsdispersion in Toluol und Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 493, 498.

b) **Rechts-drehender Fenchylalkohol, d-Fenchylalkohol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel.

Oxalsäure-di-d-fenchylester  $C_{22}H_{34}O_4 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$ . B. Aus d-Fenchylalkohol und krystallisierter Oxalsäure bei 125° (QVIST, A. 417, 296). — Krystalle (aus Alkohol). F: 92–93°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +48,24° (in Benzol;  $p = 18$ ).



c) **Inaktiver Fenchylalkohol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 71). V. im amerikanischen Holzterpentinöl (aus Stümpfen von *Pinus palustris*) (SCHIMMEL & Co., Ber. April 1910, 107; C. 1910 I, 1719). — B. Beim Erhitzen von d-Fenchon mit Wasserstoff in Gegenwart von NiO auf 240° unter Druck (IPATJEW, B. 45, 3209). Durch Verseifung von inaktivem Oxalsäuredifenchylester mit alkoh. Kalilauge (QVIST, A. 417, 296). — F: 33–35° (KOMPFA, ROSCHIER, C. 1917 I, 407), 35,5–37° (Q.), 33–35° (Q.);  $Kp$ : 202–203° (SCH. & Co.). — Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  inaktives Fenchon (SCH. & Co.). Gibt beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  oder  $NaHSO_4$  auf 170–180°  $\beta$ -Fenchon,  $\gamma$ -Fenchon,  $\delta$ -Fenchon und Cyclofenchon (K., R., C. 1917 I, 407; A. 470, 143; R., C. 1919 I, 729). Bei Einw. von  $PCl_5$  in Petroläther und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Chinolin bildet sich ein Kohlenwasserstoff-Gemisch ( $Kp$ : 154–156°;  $D_4^{25}$ : 0,8687;  $n_D^{20}$ : 1,4724).



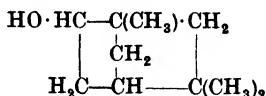


aus dem man bei der Einw. von Eisessig und 50%iger Schwefelsäure das Acetat des inakt. Isofenchylalkohols erhält (SCH. & Co.).

Über einen dem inakt. Fenchylalkohol aus Holzterpentinöl beigemengten flüssigen Fenchylalkohol (Kp: 202—203°;  $D_{20}^{25}$ : 0,9655;  $n_D^{25}$ : +1° 10' [ $l = 10$  cm]) vgl. SCHIMMEL & Co., Ber. April 1910, 108.

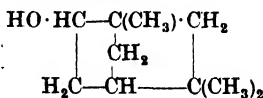
**Inaktiver Oxalsäuredifenchylester**  $C_{22}H_{34}O_4 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$ . B. Aus gleichen Teilen Oxalsäure-di-l-fenchylester und Oxalsäure-di-d-fenchylester in heißem Alkohol (QVIST, A. 417, 296). — Blattähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 100,5—101,5°.

41. **1.3.3 - Trimethyl - bicyclo - [1.2.2] - heptanol - (6), Isofenchylalkohol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel.



a) **Linksdrehender Isofenchylalkohol, l - Iso-fenchylalkohol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 72).

B. Das Acetat entsteht bei der Einw. von Eisessig und 50%iger Schwefelsäure auf l- $\alpha$ -Fenchon (QVIST, A. 417, 311; vgl. BERTRAM, HELLE, J. pr. [2] 61, 300; WALLACH, VIRCK, C. 1908 I, 2167; A. 362, 191), d- $\beta$ -Fenchon (Q., A. 417, 316) und auf Cyclofenchon aus linksdrehendem Fenchylalkohol (NAMETKIN, SSELIWANOWA, Ж. 49, 423; J. pr. [2] 106, 31; Q., A. 417, 308). — F: 60—60,5° (Q., A. 417, 313), 60—61° (N., RUSHENZEWA, Ж. 51, 153; C. 1923 III, 756; N., J. pr. [2] 106, 34).  $[\alpha]_D^{25}$ : —27,04° (in Alkohol;  $p = 8$ ) (N., R.; N.). — Wird im Organismus des Kaninchens in l-Isofenchyl-glucuronsäure (Syst. No. 2617) übergeführt (HÄMÄLÄINEN, C. 1912 II, 855).

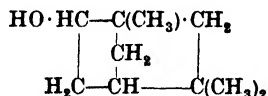


**[l-Isofenchyl]-acetat**  $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. s. bei l-Isofenchylalkohol. — Eigenschaften eines Präparats aus d- $\beta$ -Fenchon: Kp<sub>20</sub>: 108—109°;  $D_{20}^{25}$ : 0,9639;  $n_D^{25}$ : 1,4557;  $[\alpha]_D^{25}$ : —34,95° (QVIST, A. 417, 316).

**[l-Isofenchyl] - xanthogensäuremethylester**  $C_{12}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$ . Liefert beim Erhitzen auf 180° linksdrehendes  $\delta$ -Fenchon (NAMETKIN, RUSHENZEWA, Ж. 51, 153; C. 1923 III, 756; N., J. pr. [2] 106, 35; QVIST, A. 417, 318); etwa  $\frac{1}{3}$  des Ausgangsmaterials bleibt auch bei 230° unzersetzt (N.).

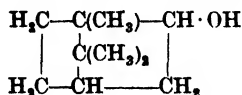
**[l-Isofenchyl]-xanthogensäureamid**  $C_{11}H_{19}ONS = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot NH_2$ . Nadeln (aus Petroläther). F: 69—70° (NAMETKIN, RUSHENZEWA, Ж. 51, 152; C. 1923 III, 756; N., J. pr. [2] 106, 34).  $[\alpha]_D^{25}$ : —37,77° (in Alkohol;  $p = 7,8$ ). — Gibt beim Erhitzen auf 160° bis 180° linksdrehendes  $\delta$ -Fenchon.

b) **Inaktiver Isofenchylalkohol, dl - Isofenchylalkohol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 72). B. Das Acetat entsteht durch Einw. von Eisessig und 50%iger Schwefelsäure auf Cyclofenchon aus amerikanischem Rohpinen (ASCHAN, A. 387, 43; vgl. B. 40, 2752) und auf Cyclofenchon aus inakt. Fenchylalkohol (ROSCHIER, C. 1919 I, 730; KOMPFA, ROSCHIER, A. 470, 155; vgl. a. SCHIMMEL & Co., Ber. April 1910, 107). Prismatische Krystalle. F: 43°; Kp: 202—203°;  $D_{20}^{25}$ : 0,9533;  $n_D^{25}$ : 1,4756 (unterkühlt) (A.). Kp<sub>10</sub>: 84,5—85°;  $D_{20}^{25}$ : 0,9543;  $n_D^{25}$ : 1,4766 (R.; K., R.). — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Isofenchocampfersäure und Isofenchon (A.; R.; K., R.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 94—95° (A.; R.; K., R.), 93—94° (SCH. & Co.).



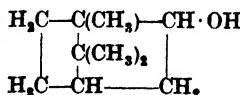
**dl-Isofenchylacetat**  $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. s. oben. — Kp<sub>20</sub>: 106—108°;  $D_{20}^{25}$ : 0,9643;  $n_D^{25}$ : 1,4586 (ASCHAN, A. 387, 43). Kp<sub>10</sub>: 89—90°;  $D_{20}^{25}$ : 0,9684;  $n_D^{25}$ : 1,4581 (ROSCHIER, Ann. Acad. Sci. Fenn. [A] 10 [1917], S. 80; KOMPFA, ROSCHIER, A. 470, 155).

42. **1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol - (2), Camphanol - (2), Borneol und Isoborneol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel.



a) **Borneol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 73).

**Vorkommen und Bildung.** d-Borneol findet sich: Frei und als Ester im äther. Öl aus dem Holz von Chamaecyparis Lawsoniana Murr. (SCHÖRGER, J. ind. eng. Chem. 6 [1914], 631). Frei und als Ester in den Blättern verschiedener Callitris-Arten (BAKER, SMITH, vgl. Gildem.-Hoffm., 3. Aufl., Bd. II, S. 226ff). Im Ingweröl (BROOKS, Am. Soc. 38, 430). Als Ester im Olibanumöl (FROMM, AUTIN, A. 401, 255). Im Borneocampheröl (von Dryobalanops aromatica Gärt.) (SCHIMMEL & Co., C. 1913 I, 1972; vgl. VAN ROMBURGH bei SCH. & Co.,





Ber. Okt. 1910, 139). — 1-Borneol findet sich: Als Essigsäureester im Nadelöl von *Pseudotsuga taxifolia* (BRANDEL, SWEET, *C. 1909 I*, 292; SCHORGER, *Am. Soc. 35*, 1896) und von *Pinus silvestris* L. (EKECRANTZ, *C. 1919 III*, 380). Frei und verestert in den Ölen aus den Nadeln und Zweigen von *Abies concolor*, *Pinus heterophylla* Ell., *Pinus palustris* Mill., *Pinus ponderosa* Laws., *Pinus Lambertiana* Dougl. (SCHORGER, *J. ind. eng. Chem. 8* [1914], 725, 810, 894) und *Libocedrus decurrens* Torrey (SCHO., *J. ind. eng. Chem. 8* [1916], 24). Frei und als Önanthensäureester im Öl von *Artemisia frigida* Willd. (RABAK, vgl. SCHIMMEL & Co., *C. 1912 I*, 1715). Ein schwach linksdrehendes Borneol wurde in einem amerikanischen Holsterpentinöl nachgewiesen (SCH. & Co., Ber. April 1910, 105; *C. 1910 I*, 1720). — Borneole von unbekanntem optischem Verhalten wurden nachgewiesen: In den Terpentinölen von *Pinus Brutia* Ten. (REUTTER, *C. 1913 II*, 1393), *Cedrus libani* Barr. und von *Pistacia Terebinthus* var. *Palästina* (R., *C. 1913 II*, 1303). Frei und als Essigsäureester im äther. Öl von *Calycanthus floridus* (MILLER, TAYLOR, ESKEW, *Am. Soc. 36*, 2186); in freiem Zustand(?) im äther. Öl von *Calycanthus occidentalis* (SCALIONE, *J. ind. eng. Chem. 8* [1916], 729). Im äther. Öl von *Solidago odora* (MILLER, MOSELEY, *Am. Soc. 37*, 1292). — B. (Oxydiert man die Magnesiumverbindung eines Bornylhalogenids ..... HOUTEN, *B. 38*, 3801; 39, 1701); DARMOIS, *C. r.* 150, 926; *A. ch.* [8] 22, 564<sup>3)</sup>). Borneol von unbekannter Drehung entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von 30%/igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf Pinen aus amerikanischem Terpentinöl (HENDERSON, SUTHERLAND, *Soc. 101*, 2292) und auf linksdrehendes Bornylen (H., CAW, *Soc. 103*, 1548). Über Bildung von Borneol aus Pinen durch Einw. von alkoh. Schwefelsäure vgl. SMIRNOW, *Ж.* 41, 1002; *C. 1910 I*, 30; über Bildung aus Pinen durch Einw. von Eisessig und Benzolsulfonsäure vgl. BARRIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] 3, 140. (Beim Destillieren von 4 Tln. Bernstein .... (HALLER, *A. ch.* [6] 27, 404 ....; TSCHIRCH, AWENG, *Ar.* 232, 669); REUTTER, *C. r.* 162, 421; vgl. indessen KÁROLY, *B. 47*, 1020<sup>3)</sup>).

**Physikalische Eigenschaften** <sup>2)</sup>). Dampfdruck von d-Borneol zwischen 77,9° (2,16 mm) und 156,0° (115,16 mm) (barometrisch bestimmt): VANSTONE, *Soc. 97*, 436. \*Kondensation des übersättigten Dampfes: BECKER, *Ph. Ch.* 78, 54, 64, 68. Fließdruck von d-Borneol bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, *Ж.* 45, 1034; *C. 1913 II*, 1725. Drehungsvermögen von d-Borneol:  $[\alpha]_D^{25}$ : +36,37° (in Methanol; c = 10) (TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* 76, 471); Rotationsdispersion in methylalkoholischer Lösung: TSCH. Drehungsvermögen von l-Borneol:  $[\alpha]_D^{25}$ : -37,5° (in Äther; c = 22), -36,00° (in Methanol; c = 39) (DARMOIS, *A. ch.* [8] 22, 546);  $[\alpha]_D^{25}$ : -36,79° (in Alkohol; c = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc. 107*, 59); Rotationsdispersion: D.; K., Pi. Drehungsvermögen eines teilweise racemisierten d-Borneols in Alkohol, Aceton, Äthylacetat und Benzol bei verschiedenen Konzentrationen: PEACOCK, *Soc. 105*, 2785. Magnetische Rotationsdispersion von l-Borneol in Äther und Methanol: D., *A. ch.* [8] 22, 547. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von d-Borneol in Alkohol: HANTZSCH, *B. 45*, 556; von l-Borneol in Alkohol und Methanol: H.; DARMOIS, *A. ch.* [8] 22, 579. Dampfdruck von d-Borneol-Campher-Gemischen zwischen 78° und 156°: VANSTONE, *Soc. 97*, 441. \*Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: ISHIZAKA, *Ar. Ph.* 75, 220. Dichten und Brechungsindices der Lösungen von d-Borneol in Alkohol, Aceton, Äthylacetat und Benzol bei 25°: PEACOCK, *Soc. 105*, 2785. Drehungsvermögen von Gemischen aus l-Borneol und d-Isoborneol in Methanol: DARMOIS, *A. ch.* [8] 22, 551. \*Einfluß auf das optische Verhalten krystallinisch-flüssiger Substanzen: VOGLÄNDER, JANECKE, *Ph. Ch.* 85, 700.

**Chemisches Verhalten**. Borneol geht beim Leiten über Kupfer bei 300° in Campher über (ALOY, BRUSTIER, *Bl.* [4] 9, 733; *C. 1914 II*, 712; NEAVE, *Soc. 101*, 513); nach NEAVE entsteht hierbei aus d-Borneol l-Campher(?). Campher entsteht ferner aus Borneol (vgl. a. die Angaben über Bildung von dl-Campher im *Hptw. Bd. VII*, S. 135): Beim Erhitzen mit Nickel oder Kobalt in Gegenwart geringer Mengen NaOH auf 200—240° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 219043, 271044, 271147, 271157; *C. 1910 I*, 972; 1914 I, 1130; *Frdl.* 9, 1174; 11, 781, 782), beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine mit etwas  $V_2O_5$  versetzte, heiße Lösung in starker Salpetersäure (AUSTERWEIL, D. R. P. 217555; *C. 1910 I*, 587; *Frdl.* 9, 1168), bei der Einw. von Chromsäuremischung in Gegenwart von  $CCl_4$  (VERLEY, URBAIN, FIEGE, D. R. P. 220838; *C. 1910 I*, 1564; *Frdl.* 9, 1167) oder Benzol (RUDER & Co., D. R. P. 250743; *C. 1912 II*, 1169; *Frdl.* 11, 780). Beim Erwärmen von 75 g l-Borneol mit einem Gemisch von 150 g konz. Schwefelsäure und 162 g Wasser auf 60—100° erhält man 62% Camphen und 23% Di-l-bornyläther (GOLUBEV, *Ж.* 44, 1062; *C. 1913 I*, 24). Zur Bildung von Camphen durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf Borneol vgl. a. ASCHAN, *A. 383*, 11 Anm. 2. Beim

<sup>1)</sup> Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlusstagmin des Ergänzungswerkes [I. I. 1930] VAVON, BERTON, *C. r.* 175, 269; *Bl.* [4] 33, 218.

<sup>2)</sup> Vgl. a. S. 54, Nr. 49.

<sup>3)</sup> Nach SCHIMMEL & Co. (Priv.-Mitt.) liegt in käuflichen Borneolpräparaten teils d-Borneol, teils l-Borneol vor. Angaben, die sich auf Präparate von unbekannter Drehung beziehen, sind durch \* gekennzeichnet.

Erhitzen von d-Borneol mit Wasserstoff unter hohem Druck auf ca. 220° in Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{NiO}$  entsteht linksdrehendes Isocamphan (IPATJEW, *B.* 45, 3211), in Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuO}$  ein bei 60—62,5° schmelzendes Camphen (vgl. dazu ASCHAN, *A.* 383, 21 Anm.) und ein flüssiger Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  („flüssiges Camphen“;  $\text{Kp}_{760}$ : 155—160°;  $D_{20}^{20}$ : 0,8688;  $n_D^{20}$ : 1,4582), der durch Wasserstoff in Gegenwart von  $\text{NiO}$  zu „flüssigem Isocamphan“  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  (Kp: 160—165°;  $D_{20}^{20}$ : 0,8520;  $n_D^{20}$ : 1,4501; vgl. a. Ergw. Bd. V, S. 83) reduziert wird (I., *B.* 45, 3214). Zum Mechanismus der Umwandlung von Borneol in Camphen vgl. MEERWEIN, *A.* 405, 129; LIPP, *B.* 53, 769. Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Borneol beim Überleiten über Kupfer oberhalb 300° und über  $\text{ThO}_2$  bei 350°; ALOY, BRUSTIER, *Bl.* [4] 9, 733; *C.* 1914 II, 712.

Übergang der verschiedenen Borneol-Modifikationen in Borneolglucuronsäuren im Kaninchen-Organismus: HÄMÄLÄINEN, *C.* 1910 I, 44, 45; H., SJÖSTRÖM, *C.* 1911 I, 412. Hämolytische Wirkung: ISHIZAKA, *Ar. Ph.* 75, 228. Borneol hemmt das Wachstum des Weizens (CAMERON, *J. phys. Chem.* 14, 423).

Nachweis als Phthalsäure-bornylester-p-nitro-benzylester (F: 98—100°): REID, *Am. Soc.* 39, 1252. Unterscheidung von Isoborneol, Methylcamphenilol und Camphenhydrat s. S. 51 bei Isoborneol.

Magnesiumjodid-d-bornylat  $\text{IMg} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}$ . *B.* Aus d-Borneol und Propylmagnesiumjodid (TSCHERNJEW, *Ж.* 45, 1914, 1920; *C.* 1914 I, 1826, 1827); Bildungswärme: TSCH. Krystallinisch. Wärmetönung beim Anlagern von 1 und von 2 Mol d-Borneol: TSCH.

#### Derivate des d-Borneols.

Methyl-d-bornyl-äther  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . (*S.* 78). Vgl. a. S. 50. *B.* Aus d-Borneol-natrium und Dimethylsulfat in Äther (BREDT, HOLZ, *J. pr.* [2] 95, 154). —  $\text{Kp}_{760}$ : 193—194°;  $\text{Kp}_{14}$ : 76—77°.  $D_{20}^{20}$ : 0,9261.  $n_D^{20}$ : 1,4648.  $[\alpha]_D^{20}$ : +57,57°.

Essigsäure-d-bornylester, [d-Bornyl]-acetat  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 78). Wird im Organismus des Kaninchens in d-Borneol-d-glucuronsäure übergeführt (HÄMÄLÄINEN, SJÖSTRÖM, *C.* 1911 I, 412).

Allyl-thiocarbaminsäure-O-d-bornylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{ONS} = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ . *B.* Aus d-Borneol-natrium und Allylsenföhl (ROSHDESTWENSKI, *Ж.* 41, 1450; *C.* 1910 I, 910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 59—60°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +14,25° (in Alkohol, c = 5).

„Crotonyl-thiocarbaminsäure-O-d-bornylester“  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ONS} = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3$ . *B.* Aus d-Borneol-natrium und „Crotonylsenföhl“ (Ergw. Bd. III/IV, S. 395) (SCHIMMEL & Co., *Ber.* Okt. 1910, 115). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 55—56°.

[d-Bornyl]-xanthogensäuremethylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{OS}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 81).  $[\alpha]_D^{20}$ : +37,67° (in Toluol; c = 6); Rotationsdispersion und Absorption in Toluol: TSCHUGAJEW, OGODONIKOW, *Ph. Ch.* 74, 507.

[d-Bornyl]-xanthogensäureäthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{OS}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (*S.* 81).  $[\alpha]_D^{20}$ : +33,4° (im Toluol; c = 5,9); Rotationsdispersion und Absorption in Toluol: TSCHUGAJEW, OGODONIKOW, *Ph. Ch.* 74, 507.

d-Borneol-d-glucuronsäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_7 = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{OH})_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (*S.* 81) a. Syst. No. 2617.

#### Derivate des l-Borneols.

Di-l-bornyläther  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O} = (\text{C}_{10}\text{H}_{17})_2\text{O}$ . *B.* Neben Camphen beim Erwärmen von 75 g l-Borneol mit einem Gemisch von 150 g konz. Schwefelsäure und 162 g Wasser auf 60—100° (GOLUBEW, *Ж.* 44, 1062; *C.* 1913 I, 24). —  $\text{Kp}_{760}$ : 312—314°.  $D_{20}^{20}$ : 0,960.  $n_D^{20}$ : 1,494.  $[\alpha]_D^{20}$ : —88,56°. Leicht löslich in Äther und Aceton, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) d-Campher(?). Liefert mit konz. Salzsäure bei 150° opt.-inakt. Isobornylchlorid.

l-Bornyl-d-glucosid  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{OH})_4$  und Tetraacetyl-l-bornyl-d-glucosid  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_{10} = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4$  a. Syst. No. 2451.

Essigsäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-acetat  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 82). *V.* s. S. 48 (Vorkommen von l-Borneol). —  $D_{20}^{20}$ : 0,9879;  $D_{20}^{20}$ : 0,9597;  $D_{20}^{20}$ : 0,9169;  $D_{20}^{20}$ : 0,8840;  $[\alpha]_D^{20}$ : —42,43°; Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 16,5° und 167°: KENTON, PICKARD, *Soc.* 107, 51, 62. — Wird im Organismus des Kaninchens in l-Borneolglucuronsäure übergeführt (HÄMÄLÄINEN, SJÖSTRÖM, *C.* 1911 I, 412).

Isovaleriansäure-l-bornylester, [l-Bornyl]-isovalerianat  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (*S.* 83). Wird im Organismus des Kaninchens in l-Borneol-glucuronsäure übergeführt (HÄMÄLÄINEN, SJÖSTRÖM, *C.* 1911 I, 412).

[l-Bornyl]-xanthogensäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{OS}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$  (*S.* 84). Eine frisch bereitete 10%ige Äther-Lösung hat  $\alpha_{250}$ : —9,25°;  $\alpha_{20}$ : —10,35°;  $\alpha_{227}$ : —10,10°;  $\alpha_{299}$ : —8,60°

( $l = 10$  cm); da die Säure sich in Borneol und  $CS_2$  zersetzt, nimmt die Drehung mit der Zeit im roten Teil des Spektrums ab, im blauen Teil zu (TSCHUGAJEW, *Bl.* [4] 13, 793).

**[1-Bornyl]-xanthogensäuremethylester**  $C_{12}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$  (*S.* 84).  $[\alpha]_D^{20} = -38,1^\circ$  (in Toluol;  $p = 10$ );  $[\alpha]_D^{25} = -42,2^\circ$  (in Essigester;  $p = 4,9$ ); Rotationsdispersion der Lösungen in Toluol und Essigester bei verschiedenen Temperaturen: TSCHUGAJEW, PASTANOGOW, *Ph. Ch.* 85, 564. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: TSCH., OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 490. — Beim Erhitzen entstehen rechtsdrehendes Bornylen (Hauptprodukt), Tricyclen und ein nicht isolierter linksdrehender Kohlenwasserstoff (TSCH., BUDRICK, *A.* 388, 288).

**Methylen-bis-[1-bornyl-xanthogenat]**  $C_{22}H_{36}O_4S_4 = (C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S)_2CH_2$ .  $[\alpha]_D^{20} = +5,9^\circ$  (in Toluol;  $c = 5,2$ ); Rotationsdispersion in Toluol-Lösung: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 497.

**[1-Bornyl]-xanthogensäurethioanhydrid**  $C_{22}H_{34}O_2S_2 = (C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS)_2S$ . Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 491.

**Bis-[1-bornyl-xanthogen]**  $C_{22}H_{34}O_4S_4 = [C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S]_2$  (*S.* 85).  $D^{20} = 1,158$  (unterkühlt) (TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *A. ch.* [8] 22, 142).  $[\alpha]_D^{20} = -58,9^\circ$  (unterkühlt),  $-42,4^\circ$  (in Toluol;  $c = 4,2$ ); Rotationsdispersion in unterkühltem Zustand und in Toluol-Lösung: TSCH., O., *Ph. Ch.* 74, 507; *A. ch.* [8] 22, 142. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und in Toluol: TSCH., O., *Ph. Ch.* 74, 507; 85, 491.

**1-Borneol-d-glucuronsäure**  $C_{16}H_{30}O_7 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_6H_5O(OH)_3 \cdot CO_2H$  (*S.* 85) s. Syst. No. 2617.

**Tetra-[1-bornyl]-orthosilicat, Orthokieselsäure-tetra-1-bornylester**  $C_{40}H_{68}O_4Si = (C_{10}H_{17} \cdot O)_4Si$ . *B.* Aus  $SiCl_4$  und 4 Mol 1-Borneol in Petroläther (PELLINI, *G.* 45 I, 383). — Krystalle (aus Petroläther + absol. Alkohol). *F.* 291–292°.  $[\alpha]_D^{20} = -42,88^\circ$  (in Toluol;  $c = 16,8$ ). Leicht löslich in Petroläther und Benzol.

**Orthokieselsäure-tri-1-bornylester-chlorid**  $C_{30}H_{51}O_3ClSi = (C_{10}H_{17} \cdot O)_3SiCl$ . *B.* Aus  $SiCl_4$  und 3 Mol 1-Borneol in Petroläther (PELLINI, *G.* 45 I, 383). — Krystalle (aus Petroläther). *F.* 215–218°. Siedet unter 5–6 mm Druck bei 260–290°.  $[\alpha]_D^{20} = -36,72^\circ$  (in Toluol;  $c = 16,5$ ). Leicht löslich in Petroläther und Benzol.

**Orthokieselsäure-di-1-bornylester-dichlorid**  $C_{20}H_{34}O_2Cl_2Si = (C_{10}H_{17} \cdot O)_2SiCl_2$ . *B.* Aus  $SiCl_4$  und 2 Mol 1-Borneol (PELLINI, *G.* 45 I, 384). — Flüssigkeit. Erstarrt bei Temperaturen unter 20° zu einer Krystallmasse.  $Kp_{10} = 203–205^\circ$ .  $D_4^{20} = 1,0926$ .  $[\alpha]_D^{20} = -30,34^\circ$ .

**Orthokieselsäure-1-bornylester-trichlorid**  $C_{10}H_{17}OCl_3Si = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot SiCl_3$ . *B.* Aus  $SiCl_4$  und ca. 1 Mol 1-Borneol (PELLINI, *G.* 45 I, 384). —  $Kp_{760} = 140–142^\circ$ .  $D_4^{20} = 1,1885$ .  $[\alpha]_D^{20} = -20,09^\circ$ . — Wird durch wäßriges oder alkoholisches Ammoniak leicht verseift. Liefert mit Silberoxyd in siedendem absolutem Äther „Dimetakieselsäure-di-1-bornylester“ (s. u.).

**„Dimetakieselsäure-di-1-bornylester“**  $C_{20}H_{34}O_2Si_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot SiO \cdot O \cdot SiO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$ . Zur Konstitution vgl. PELLINI, *G.* 45 I, 382. — *B.* Aus Orthokieselsäure-1-bornylester-trichlorid und Silberoxyd in siedendem absolutem Äther (P., *G.* 45 I, 385). — Schuppen. Erweicht gegen 92° zu einer glasigen Masse, wird gegen 135–140° flüssig. Sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

*Borneol-Derivate, von denen es ungewiß ist, ob sie zum d-Borneol oder zum l-Borneol gehören.*

Die nachstehenden Verbindungen stammen von nicht näher bezeichnetem käuflichem Borneol ab, in dem nach SCHMIDT & Co. (Priv.-Mitt.) teils d-Borneol, teils l-Borneol vorliegt.

**Methylbornyläther**  $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CH_3$ . Vgl. a. S. 49. *B.* Man schüttelt eine äther. Lösung von Borneol mit Dimethylsulfat und wäßr. Natronlauge (J. D. RIEDEL, *D. R. P.* 261588; *C.* 1913 II, 324; *Frdl.* 11, 989).

**Diäthyllessigsäurebornylester**  $C_{16}H_{30}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Diäthyllessigsäure, Borneol und konz. Schwefelsäure (KALLÉ & Co., *D. R. P.* 273850; *C.* 1914 I, 1863; *Frdl.* 12, 707). — Ölige Flüssigkeit von terpenartigem Geruch und Geschmack. *Kp.* 275–276°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

**Diäthylbromessigsäurebornylester**  $C_{16}H_{29}O_2Br = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CBr(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Borneol und Diäthylbromessigsäurechlorid bei 80–90° (KALLÉ & Co., *D. R. P.* 273850; *C.* 1914 I, 1863; *Frdl.* 12, 707). Aus Diäthyllessigsäurebornylester und Brom (K. & Co.). — Ölige Flüssigkeit von schwach campherartigem Geruch und Geschmack.  $Kp_{25-30} = 188^\circ$  bis 190°.

**Oxalsäuredibornylester, Dibornyloxalat**  $C_{22}H_{34}O_4 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$ . *B.* Aus Borneol und Oxalylchlorid in Gegenwart von Pyridin bei Zimmertemperatur (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* 40, 430). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109°.

[ $\beta, \beta, \beta$ -Trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-carbamidsäurebornylester, „Chloralbornylurethan“  $C_{13}H_{20}O_3NCl_3 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ . *B.* Durch Kondensation von Carbamidsäurebornylester mit Chloral (FEIST, *B.* 47, 1193). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 187° (Zers.).

**Isovaleryl-carbamidsäurebornylester**  $C_{16}H_{25}O_3N = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Carbamidsäurebornylester und Isovalerylbromid in Gegenwart von Dimethylanilin bei 70—80° (J. D. RIEDEL, D. R. P. 263018; *C.* 1913 II, 729; *Frdl.* 11, 944). — F: 100°.

[ $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-carbamidsäurebornylester  $C_{16}H_{25}O_3NBr = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Carbamidsäurebornylester und  $\alpha$ -Brom-isovalerylbromid in Gegenwart von Dimethylanilin bei 70—80° (J. D. RIEDEL, D. R. P. 263018; *C.* 1913 II, 729; *Frdl.* 11, 944). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 138°.

**Isovaleryloxyessigsäurebornylester, Isovalerylglykolsäurebornylester**  $C_{17}H_{26}O_4 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Chloressigsäurebornylester und isovaleriansaurem Natrium (J. D. RIEDEL, D. R. P. 252157; *C.* 1912 II, 1589; *Frdl.* 11, 943). — Dicke, nahezu geruchlose Flüssigkeit.  $K_{p_{12}}$ : 181°.  $D_{20}^0$ : 1,027.

**Schwefelsäuremonobornylester, Bornylschwefelsäure**  $C_{10}H_{18}O_4S = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot SO_3H$  (vgl. S. 81, 85). *B.* Aus Borneol und Chlorsulfonsäure in Chloroform bei Gegenwart von Pyridin (CZAPEK, *M.* 35, 640). —  $KC_{10}H_{17}O_4S$ . Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol.

b) **Isoborneol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 86). *B.* Aus Camphen glykylchlorhydrin (S. 52) und Zink in siedendem Methanol (HENDERSON, HELBRON, HOWIE, *Soc.* 105, 1369). Aus Camphen durch Einw. einer konz. wäßrigen Lösung von p-Toluolsulfonsäure bei 18—20° (Terpinwerk, D. R. P. 223795; *C.* 1910 II, 512). Ester des Isoborneols entstehen aus Camphen: beim Kochen mit Ameisensäure (SEMMLER, MAYER, *B.* 44, 2012; vgl. LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 170), durch Einw. von Ameisensäure oder Essigsäure in Gegenwart von Äther und konz. Schwefelsäure (ASCHAN, *C.* 1919 I, 935), durch Einw. von Essigsäure in Gegenwart von geringen Mengen 50%iger Schwefelsäure (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 49, 1; GOLUBEV, *Ж.* 41, 1007, 1010; *C.* 1910 I, 30; TSAKALOTOS, PAPACONSTANTINOU, *C.* 1918 II, 24) oder  $ZnCl_2$  (Ts. P.) und durch Einw. von Essigsäure oder Isovaleriansäure in Gegenwart von  $P_2O_5$  (SCHINDELMEISER, D. R. P. 229190; *C.* 1911 I, 178; *Frdl.* 10, 996). Zum Mechanismus der Bildung von Isoborneol aus Camphen vgl. MEERWEIN, VAN EMSTER, *B.* 53, 1827. Isobornylacetat entsteht aus Pinen durch Erhitzen mit Anilinsulfat und Eisessig (ASCHAN, *C.* 1918 II, 953). Über Bildung von Isobornylacetat beim Erhitzen von Bornylchlorid mit Zinkacetat und Eisessig vgl. RUDER & Co., D. R. P. 268308; *C.* 1914 I, 309; *Frdl.* 11, 779. Isobornylacetat entsteht durch Einw. von Schwefelsäure in Eisessig auf Camphenhydrat (A., A. 383, 23). — Für linksdrehendes (d)-Isoborneol wird angegeben:  $[\alpha]_D^{25}$ : —32,30° (in Methanol; c = 8,7) (TSCHUGAJEW, *Ph. Ch.* 76, 471);  $[\alpha]_D^{25}$ : —33,2° (in Methanol; c = 8) bzw. —29,00° (in Äther; c = 22) (DARMOIS, *A. ch.* [8] 23, 550). Natürliche Rotationsdispersion in Methanol: TSCH.; D.; natürliche und magnetische Rotationsdispersion in Äther: D. Für rechtsdrehendes (l)-Isoborneol wird angegeben:  $[\alpha]_D^{25}$ : +33,89° (in Alkohol; c = 5) bzw. +20,33° (in Chloroform; c = 5); Rotationsdispersion in Alkohol und Chloroform: KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 59. Kondensation des übersättigten Dampfes eines Isoborneols: BECKER, *Ph. Ch.* 78, 54, 64, 68. — Beim Leiten von Isoborneol über Kupfer bei 300° entstehen geringe Mengen Camphen (NEAVE, *Soc.* 101, 514). Isoborneol wird zu Campher oxydiert: beim Einleiten von Sauerstoff in eine mit  $V_2O_5$  versetzte Lösung in heißer Salpetersäure (AUSTERWEIL, D. R. P. 217555; *C.* 1910 I, 587; *Frdl.* 9, 1168), beim Erhitzen mit Nickel oder Kobalt in Gegenwart geringer Mengen NaOH (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 219043, 219044, 271147, 271157; *C.* 1910 I, 972; 1914 I, 1130; *Frdl.* 9, 1174; 11, 781, 782), durch Einw. von Chromsäuremischung in Gegenwart von  $CCl_4$  (VERLEY, URBAIN, FEIGE, D. R. P. 220838; *C.* 1910 I, 1564; *Frdl.* 9, 1167) oder Benzol (RUDER & Co., D. R. P. 250743; *C.* 1912 II, 1169; *Frdl.* 11, 780), durch Behandlung einer benzolischen Lösung mit alkal.  $KMnO_4$ -Lösung unter gleichzeitiger elektrolytischer Oxydation (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 297019; *C.* 1917 I, 716; *Frdl.* 13, 227). Zur Bildung von Camphen bei der Einw. von wäßr. Schwefelsäure vgl. ASCHAN, A. 383, 11 Anm. 2.

Unterscheidung zwischen Borneol und Isoborneol: Zum Verhalten der Isomeren gegen Salpetersäure (D: 1,4) vgl. ASCHAN, A. 383, 19. Unterscheidung von Borneol, Isoborneol, Methylcamphenilol und Camphenhydrat: Löst man 0,5 g der Alkohole in 0,5 cm<sup>3</sup> Eisessig

auf, gibt ca. 0,05 g 50%ige Schwefelsäure zu, erwärmt bis zum Aufkochen und kühlt sofort auf  $10^\circ$  ab, so löst sich Borneol erst beim Kochen auf und scheidet sich beim Abkühlen wieder in Krystallen aus, während Isoborneol beim Abkühlen auf  $10^\circ$  eine Trübung erzeugt, die bei  $18-20^\circ$  verschwindet und beim Abkühlen auf  $10^\circ$  von neuem auftritt; Methylcampheniol gibt beim Erkalten keine Trübung; die Camphenhydrat enthaltende Probe trübt sich schon beim Kochen und bildet beim Abkühlen zwei Schichten (A., A. 410, 238).

Magnesiumjodid-isobornylat  $IMg \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$ . B. Aus Propylmagnesiumjodid und Isoborneol (TSCHELINZEW, *Ж.* 45, 1915, 1920; *C.* 1914 I, 1826, 1827). Bildungswärme: Tsch. Krystallinisch. Wärmetönung beim Anlagern von 1 Mol und von 2 Mol Isoborneol: Tsch.

S. 88, Z. 26 v. o. statt „80 Tln. Wasser“ lies „80 Tln. Methanol“.

#### Derivate des d-, l- und dl-Isoborneols.

Ameisensäureisobornylester, Isobornylformiat  $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CHO$  (S. 88, 89). Bildung aus Camphen s. S. 51 bei Isoborneol. —  $K_{p11}$ :  $91-93^\circ$ ;  $D_{20}^{20}$ : 1,005;  $n_D^{20}$ : 1,4726 (SEMMLER, MAYER, *B.* 44, 2012). — Beim Verseifen entsteht Isoborneol neben wenig Borneo (vgl. dazu ASCHAN, *B.* 40, 4923).

Essigsäureisobornylester, Isobornylacetat  $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 88, 89). B. s. S. 51 bei Isoborneol. — Isobornylacetat aus rechtsdrehendem Camphen ( $[\alpha]_D^{20}$ :  $+84^\circ$ ) hat  $K_{p12}$ :  $97-105^\circ$ ;  $D_{20}^{20}$ : 0,991;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-3,93^\circ$  und liefert bei der Verseifung dl-Isoborneol (TSKALOTOS, PAPACONSTANTINOU, *J. Pharm. Chim.* [7] 17, 198; *C.* 1918 II, 24). Isobornylacetat aus linksdrehendem Camphen ( $[\alpha]_D^{20}$ :  $-92,4^\circ$ ) liefert bei der Verseifung schwach rechtsdrehendes Isoborneol (GOLUBEV, *Ж.* 41, 1008; *C.* 1910 I, 30).

Isovaleriansäure-dl-isobornylester, dl-Isobornyl-isovalerianat  $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 90). B. Aus Camphen und Isovaleriansäure in Gegenwart von  $P_2O_5$  bei  $90-100^\circ$  (SCHINDELMEISER, D. R. P. 229190; *C.* 1911 I, 178; *Frdl.* 10, 996).

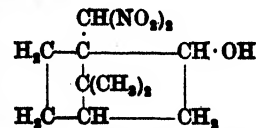
$\alpha$ -Brom-isovaleryl-carbamidsäure-dl-isobornylester  $C_{16}H_{26}O_3NBr = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Carbamidsäure-dl-isobornylester und  $\alpha$ -Brom-isovalerylbromid in Gegenwart von Dimethylanilin (J. D. RIEDEL, D. R. P. 263018; *C.* 1918 II, 729; *Frdl.* 11, 944). — F:  $155^\circ$ .

Isovaleryloxyessigsäure-dl-isobornylester, Isovalerylglykolsäure-dl-isobornylester  $C_{17}H_{28}O_4 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Chloressigsäureisobornylester und isovaleriansaurem Natrium (J. D. RIEDEL, D. R. P. 252157; *C.* 1912 II, 1589; *Frdl.* 11, 943). —  $K_{p13}$ :  $182-183^\circ$ .  $D_{20}^{20}$ : 1,0318.

1<sup>1</sup>-Chlor-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 10-Chlor-camphanol-(2), Chlorisoborneol, Camphenglykol-chlorhydrin  $C_{10}H_{17}OCl$ , s. nebenstehende Formel (S. 92). Konstitution nach LIPP, Priv.-Mitt.; vgl. s. HENDERSON, HELLERSON, HOWIE, *Soc.* 105, 1368. — B. Aus Camphen in Petroläther beim Schütteln mit wässriger unterchloriger Säure (H., H., H., *Soc.* 105, 1368; vgl. SZAWISKI, *C.* 1906 I, 137). — Krystalle von an Borneol erinnerndem Geruch. F:  $93^\circ$ ; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser; mit Wasserdampf und Alkoholdampf flüchtig (H., H., H.). — Gibt mit  $CrO_3$  in Eisessig 1<sup>1</sup>-Chlor-campher (H., H., H.). Wird bei der Einw. von Zink in siedendem Methanol zu Isoborneol reduziert (H., H., H.). Liefert mit  $PCl_5$  in Petroläther 2.10-Dichlor-camphan(?) (H., H., H.). Beim Kochen mit wässriger oder methylalkoholischer Kalilauge oder mit feuchtem Silberoxyd in Äther entsteht Isocamphenilanaldehyd (Sz.; H., H., H.).

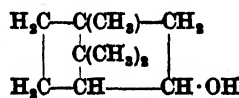
o) *Derivate des 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(2)*  $C_{10}H_{18}O$ , deren sterische Zugehörigkeit zu Borneol oder Isoborneol ungewiß ist.

1<sup>1</sup>.1<sup>1</sup>-Dinitro-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 10.10-Dinitro-camphanol-(2)  $C_{10}H_{15}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. Ist im *Hptw.* (Bd. V, S. 161) als Camphen nitrosit  $C_{10}H_{15}O_2N$  beschrieben worden; zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. LIPP, A. 399, 246. — B. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Isocamphan mit Salpetersäure (D: 1,4) bei  $100^\circ$  (L., A. 392, 295). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von salpetriger Säure auf Camphen in Ligroin (L., A. 399, 254; vgl. JAGIELSKI, *B.* 32, 1502). — Prismatische Krystalle (aus Ligroin). F:  $158,5^\circ$  (korr.) (L., A. 399, 256). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit alkal.  $KMnO_4$ -Lösung Ketopinsäure. Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther das Oxim eines Oxyaldehyds  $C_{10}H_{15}O_2$  (L., A. 399, 258). —  $KC_{10}H_{15}O_3N_2$ . Rote Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $207-209^\circ$  (L., A. 399, 254).



Acetat des 10.10-Dinitro-camphanols-(3)  $C_{15}H_{19}O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 10.10-Dinitro-camphanol-(2) mit Acetylchlorid (LEFF, A. 399, 256). — Krystalle (aus Petroläther). F: 74–75° (korr.). — Wird durch Alkali in der Kälte verseift.

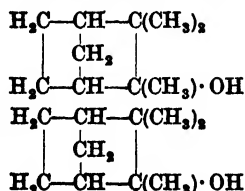
43. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3), Camphanol-(3), Epiborneol, l-Epiborneol  $C_{15}H_{19}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von l-Epicampher mit Natrium und Alkohol (BREDT, PERKIN, Soc. 103, 2222; J. pr. [2] 89, 254). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von linksdrehendem Bornylen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 55–60° (HENDERSON, Cav. Soc. 103, 1547). — Krystalle (aus Petroläther). F: 181–182,5° (Präparat aus l-Epicampher), 176–176,5° (aus l-Epibornyl-xanthogensäure regeneriert) (B., P.), 180° (H., C.). Dreht die Ebene des polarisierten Lichts nicht merklich (B., P.). In Petroläther leichter löslich als Borneol (H., C.). — Liefert bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig Epicampher (H., C.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 82° (B., P.).



[l-Epibornyl]-xanthogensäure  $C_{11}H_{19}OS_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot SH$ . B. Aus der Natriumverbindung des l-Epiborneols und  $CS_2$  in Äther (BREDT, PERKIN, Soc. 103, 2223; J. pr. [2] 89, 255). —  $NaC_{11}H_{19}OS_2$ . Gelbliche Krystalle (aus Wasser).

[l-Epibornyl]-xanthogensäuremethylester  $C_{12}H_{20}OS_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus dem Natriumsalz der [l-Epibornyl]-xanthogensäure durch Kochen mit  $CH_3I$  (BREDT, PERKIN, Soc. 103, 2224; J. pr. [2] 89, 256). — Gelbe Flüssigkeit. — Gibt beim Erhitzen linksdrehendes Bornylen.

44. 2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3), Methycamphenilol und Camphenhydrat  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel.



a) Methycamphenilol  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel (vgl. S. 91). Rechtsdrehende Form. B. Aus rechtsdrehendem Camphenilol und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (ASCHAN, A. 410, 234, 236). — Krystalle (aus Petroläther). F: 94–96° (aus Petroläther kristallisiert) bzw. 112–114° (durch Verseifung des Acetats erhalten). Kp: 203–206°.  $[\alpha]_D^{25} + 16,6^\circ$  (in absol. Alkohol;  $p = 41,4$ ). Äußerst leicht löslich in Petroläther. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure schwach rechtsdrehendes Camphen. Gibt mit Acetanhydrid bei 100° das Acetat. Unterscheidung von Borneol, Isoborneol und Camphenhydrat s. bei Isoborneol (S. 51). — Das Phenylurethan schmilzt bei 126°.

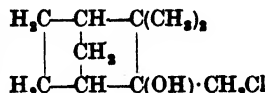
Acetat  $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Kp<sub>11</sub>: 100–102°;  $D_4^{20}$ : 1,003;  $[\alpha]_D^{20}$ : +18,9° (ASCHAN, A. 410, 237).

b) Camphenhydrat  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 92). Zur Konstitution vgl. ASCHAN, A. 410, 222. — B. Aus Camphen durch Einw. von je 1 Mol  $H_2SO_4$  und Äther oder besser von 1 Mol  $H_2SO_4$ , 1 Mol Äther und 2 Mol Wasser und Kochen des entstandenen Esters mit Sodälösung (ASCHAN, C. 1919 I, 935; Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten [Leipzig 1929], S. 208). Neben Camphen und wenig Borneol und Isoborneol beim Erwärmen von Bornylchlorid oder Bornylbromid mit Kalkmilch auf 135–150° (ASCHAN, A. 383, 33, 37; 410, 229; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 219243; C. 1910 I, 1074; *Frdl.* 9, 1140), und zwar entsteht aus rechtsdrehendem Bornylchlorid linksdrehendes Camphenhydrat (A., A. 383, 37). Neben Camphen beim Erhitzen von Bornylchlorid mit Natronlauge in Gegenwart von Glycerin oder mit Kalkmilch in Gegenwart von Zucker oder Stärke (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 218989; C. 1910 I, 971; *Frdl.* 9, 1144). Aus Isobornylchlorid durch Einw. von verd. Kalilauge oder Kalkwasser bei 60–80° (A., B. 41, 1092; A. 383, 10, 17, 25; 410, 230); aus rechtsdrehendem Isobornylchlorid entsteht schwach linksdrehendes Camphenhydrat (A., A. 383, 10). Aus Camphenhydrochlorid (Ergw. Bd. V, S. 52) durch Einw. von kaltem Wasser (MEERWEIN, VAN EMSTER, B. 53, 1822; vgl. A., A. 383, 17; 410, 229). — Tafeln (durch Sublimation). F: 150–151° (A., A. 383, 18), 149° bis 150° (Ch. F. SCH.), 146–147° (M., VAN E.). Kp: 206–207,5° (A.), 204–206° (Ch. F. SCH.). Linksdrehendes Camphenhydrat aus d-Bornylchlorid hat  $[\alpha]_D^{25}$ : –21,79° (in Benzol;  $p = 10$ ) (A., A. 383, 37). Leicht löslich in Alkohol und Methanol; wird aus der alkoh. Lösung durch Wasser als Öl gefällt, das nur allmählich erstarrt (A.). — Spaltet leicht Wasser ab, z. B. bei der Einw. von verd. Säuren (Ch. F. SCH.) oder von Eisessig (A.), und geht dabei in Camphen über; linksdrehendes Camphenhydrat aus rechtsdrehendem Bornylchlorid liefert rechtsdrehendes Camphen, Camphenhydrat aus rechtsdrehendem Isobornylchlorid gibt linksdrehendes Camphen (A., A. 383, 10, 37). Infolge des leichten Übergangs in Camphen entsteht bei der Einw. von  $CrO_3$  in Eisessig Campher (A., A. 383, 36), bei der Einw.

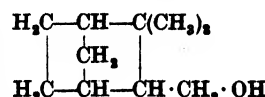
von Eisessig-Schwefelsäure Isobornylacetat (A., A. 383, 23). Verhalten gegen Salpetersäure (D: 1,4): A., A. 383, 19. Camphenhydrat geht im Organismus des Kaninchens in eine gepaarte Glucuronsäure über, die bei der Einw. von verd. Schwefelsäure Camphen gibt (HÄMÄLÄINEN, C. 1913 II, 856). — Unterscheidung von Borneol, Isoborneol und Methylcamphenilol s. bei Isoborneol (S. 51). — Das Phenylurethan schmilzt nach vorangehendem Sintern bei 89° (A., A. 410, 233).

c) *Derivat eines 2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanols-(3)*  $C_{10}H_{18}O$  von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.

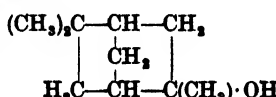
Camphenglykolchlorhydrin  $C_{10}H_{17}OCl$ , s. nebenstehende Formel (S. 92). Ist auf Grund einer Priv.-Mitt. von LIPP und der Arbeit von HENDERSON, HEILBRON, HOWIE (Soc. 105, 1368) als Chlorisoborneol (S. 52) formuliert.



45. *2.2-Dimethyl-3-oxymethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, „Camphenilanol“*  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel. Stereoisomer mit dem Camphenylalkohol des Hptw., S. 92. — B. Aus den Methylestern der Camphenilansäure und Isocamphenilansäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 115° (HENDERSON, SUTHERLAND, Soc. 105, 1717). — Prismen (aus Benzol). F: 77°. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Camphenilanaldehyd und Isocamphenilansäure.

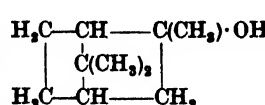


46. *2.2.5-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5), Methyl-β-fenchocamphorol*  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus inakt. β-Fenchocamphoron und Methylmagnesiumjodid (KOMPPA, ROSCHIER, C. 1918 I, 622). — Prismen (durch Sublimation). F: 66—67°. Kp<sub>760</sub>: 77°; Kp<sub>15</sub>: 85°. — Liefert bei der Destillation mit KHSO<sub>4</sub> im CO<sub>2</sub>-Strom γ-Fenchon und dl-β-Fenchon. — Das Phenylurethan schmilzt bei 133,5—134°.



Acetat  $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Kp<sub>760</sub>: 212,5°; Kp<sub>8</sub>: 80,5—81°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9769; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4588 (K., R., C. 1918 I, 622).

47. *2.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), Methyl-α-fenchocamphorol*  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus inakt. α-Fenchocamphoron und CH<sub>3</sub>·MgI (KOMPPA, ROSCHIER, C. 1917 I, 752). — Kp<sub>14</sub>: 86,5—87°. — Gibt bei der Destillation unter Atmosphärendruck dl-α-Fenchon.



48. *Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  aus dem ätherischen Öl von Cryptomeria japonica*. V. Frei und verestert im äther. Öl der Blätter von Cryptomeria japonica Don. (UCHIDA, Am. Soc. 38, 691). — Gelbliche Flüssigkeit von starkem, an Campher und Pfefferminz erinnerndem Geruch. Erstarrt nicht bei —15°. Kp: 212—214°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9414. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4832. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +56,07° (in Chloroform; p = 9). — Wird beim Acetylieren teilweise zersetzt.

49. *Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  aus Bernsteinöl*. B. Entsteht in geringer Menge beim Erwärmen der bei 150—170° siedenden Anteile des „rektifizierten Bernsteinöls“ mit Eisessig und 50%iger Schwefelsäure auf 60° (KÁROLY, B. 47, 1019<sup>1)</sup>). — Sechseckige Tafeln (aus Ligroin). Der Geruch erinnert an Campher und Menthol. F: 186—188°. Sublimierbar. Opt.-inakt. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> ein Keton  $C_{10}H_{16}O$ . Entfärbt KMnO<sub>4</sub>-Lösung und Brom nicht. Gibt beim Erhitzen mit KHSO<sub>4</sub> Camphen. — Das Phenylurethan schmilzt bei 137—138°.

50. *Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  aus Bornyljodid*. B. Aus Bornyljodid durch Einw. von Ag<sub>2</sub>O in Alkohol bei 50° (ASCHAN, B. 45, 2397). — Kp: 208—211°. — Ungesättigt gegen KMnO<sub>4</sub> und Brom.

51. *Derivat eines Alkohols  $C_{10}H_{18}O$  von unbekannter Konstitution*.

Verbindung  $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus l-Pinen beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (SMIRNOW, Ж. 41, 998, 1001; C. 1910 I, 30). — Kp<sub>760</sub>: 216—217°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9010; D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,8933. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4649; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,4625. α<sub>D</sub><sup>20</sup>: —66,95°.

52. *Derivat eines Alkohols  $C_{10}H_{18}O$  von unbekannter Konstitution*.

Verbindung  $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Cyclofenchon beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (ASCHAN, A. 387, 40). — Kp<sub>15</sub>: 78—79°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8904. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4522. — Wird durch sodaalkalische KMnO<sub>4</sub>-Lösung nicht angegriffen.

<sup>1)</sup> Vgl. auch die Angaben über Bildung von Borneol aus Bernstein, S. 48 und im Hptw. (Bd. VI, S. 75).



5. Oxy-Verbindungen C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O.

1. **1-Methyl-3-[β-oxy-isobutyl]-cyclohexen-(2)** C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O =  

$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}.$$
 Rechtsdrehende Form. B. Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(2) [erstes Ausgangsmaterial: rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] und CH<sub>3</sub>·MgI (HAWORTH, FYFE, *Soc.* 105, 1667). — Kp<sub>0,5</sub>: 81°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9109. n<sub>D</sub>: 1,4757. [α]<sub>D</sub>: +49,5° (in Aceton). — Liefert beim Erwärmen mit wäbr. Oxalsäurelösung 1-Methyl-3-[β,β-dimethyl-vinyl]-cyclohexen-(2) (?). Gibt in Acetanhydrid-Lösung mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote Färbung. — Das Phenylurethan schmilzt bei 115—116°.

2. **1-Methyl-3-[β-oxy-isobutyl]-cyclohexen-(3)** C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O =  

$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}.$$
 Rechtsdrehende Form. B. Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(3) [erstes Ausgangsmaterial: rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] und CH<sub>3</sub>·MgI (HAWORTH, FYFE, *Soc.* 105, 1667). — Riecht wie Terpeneol. Kp<sub>1,7</sub>: 82°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9128. n<sub>D</sub>: 1,4786. [α]<sub>D</sub>: +68,2° (in Aceton; p = 0,8). — Liefert beim Erwärmen mit wäbr. Oxalsäure-Lösung 1-Methyl-3-[β,β-dimethyl-vinyl]-cyclohexen-(3), beim Erhitzen mit KHSO<sub>4</sub> auf 150° 1-Methyl-3-[β-methyl-allyl]-cyclohexen-(3) (?). Gibt in Acetanhydrid-Lösung mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote Färbung. — Das Phenylurethan schmilzt bei 117—119°.

3. **1-Methyl-4-[α-oxy-α-methyl-propyl]-cyclohexen-(1)** C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O =  

$$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3.$$
 B. Aus 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1) und Äthylmagnesiumjodid (WALLACH, *C.* 1915 II, 824; *A.* 414, 207). — Kp: 235—237°. D<sub>20</sub>: 0,9390. n<sub>D</sub>: 1,4850. — Gibt mit KMnO<sub>4</sub> 1-Methyl-4-[α-oxy-α-methyl-propyl]-cyclohexandiol-(1,2). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium zu 1-Methyl-4-[α-oxy-α-methyl-propyl]-cyclohexan reduziert. Geht beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure in 1-Methyl-4-[α-oxy-α-methyl-propyl]-cyclohexanol-(1) über. Gibt mit Brom ein öliges Dibromid, das beim Erhitzen oder bei der Umsetzung mit Natriummethylat und nachfolgendem Kochen mit Schwefelsäure 1-Methyl-4-sek.-butyl-benzol liefert.

4. **1-Äthyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexen-(1)**, 1-Äthyl-4-[methoxy-äthylol-(4)]-cyclohexen-(1) C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·C  $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}$  > CH·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·OH (vgl. den Artikel Äthynopinol, S. 93). B. Aus Äthynopinol beim Schütteln mit 3%iger Schwefelsäure (WALLACH, *A.* 360, 91; 414, 209; *C.* 1915 II, 824). — Kp: 226—227°. D<sub>18</sub>: 0,943. n<sub>D</sub>: 1,4841. — Liefert beim Versetzen mit 1 Mol Brom in Eisessig und Kochen des Reaktionsgemisches 1-Äthyl-4-isopropyl-benzol. — Das Phenylurethan schmilzt bei 92—94°.

5. **1.5-Dimethyl-2-isopropyliden-cyclohexanol-(1), Methylpulegol** C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O = CH<sub>3</sub>·HC  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \\ \text{CH}_2 \end{array}$  > C·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Pulegon und CH<sub>3</sub>·MgBr in Äther unter Eiskühlung (RUPE, SCHOBEL, ABEGG, *B.* 45, 1536). — Menthonartig riechendes Öl. Kp<sub>10,5</sub>: 93—94°.

6. **1.1.3-Trimethyl-2-[α-oxy-äthyl]-cyclohexen-(2)** C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O =  

$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3.$$
 B. Aus β-Cyclocitral und Methylmagnesiumhalogenid (AUSTERWEIL, COCHIN, *C. r.* 151, 441). Durch Reduktion von 1.1.3-Trimethyl-2-acetyl-cyclohexen-(2) mit Natrium und Alkohol (LESER, *A. ch.* [8] 26, 253). — Flüssigkeit von ausgeprägtem Ozongeruch. Kp<sub>20</sub>: 98° (Au., C.); Kp: 217° (L.). D<sub>18</sub>: 0,933; n<sub>D</sub>: 1,4864 (L.). — Entfärbt Brom (L.).

Acetat C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·CH(O·CO·CH<sub>3</sub>)·CH<sub>3</sub>. Kp: 231—232° (LESER, *A. ch.* [8] 26, 254).

7. **6.6-Dimethyl-2-äthyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2), Äthynopinol** C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O, s. nebenstehende Formel (S. 93). [Liefert beim Schütteln mit 3%iger Schwefelsäure ... (W., *A.* 360, 91); 414, 209; *C.* 1915 II, 824).  

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})-\text{CH} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{H}_2\text{C} \qquad \qquad \qquad \text{H}_2\text{C} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$

8. **1.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), α-Methyl-fenchol, Homofenchylalkohol, tert. Methyl-fenchylalkohol** C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O, s. nebenstehende Formel (S. 93).  
 B. Zur Bildung aus d-Fenchon und CH<sub>3</sub>·MgI vgl. WIENHAUS, *B.* 47, 327; NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, *Ж.* 50, 257; A.  

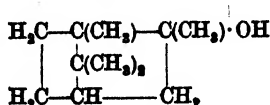
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$



432, 215. — F: 58–59°;  $Kp_{760}$ : 212–214° (N., CH.). — Das beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  entstehende „Homofenchol“ ist ein Gemisch von viel  $\alpha$ -Methyl-camphen mit wenig 2-Methylen-camphan (vgl. Ergw. Bd. V, S. 90) (RUZICKA, *Helv.* 1, 116; N., CH.). Beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf 110° entsteht „ $\alpha$ -Pericyclohomocamphan“ (Ergw. Bd. V, S. 90) (BREDT, *J. pr.* [2] 98, 97).

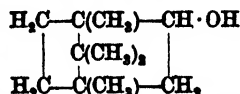
Chromsäureester  $C_{15}H_{24}O_2Cr = (C_{15}H_{24}O)_2CrO_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Methyl-fenchol und  $CrO_3$  in Petroläther oder  $CCl_4$  (WIENHAUS, B. 47, 325). — Weinrote Nadeln und Prismen (aus Petroläther und Aceton). Im pulverisierten Zustande zinnoberrot. Zersetzt sich bei 130°.  $[\alpha]_D^{25}$ : –30,0° (in  $CCl_4$  oder Petroläther;  $c = 10$ ). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Ist unter Lichtabschluß unverändert haltbar. Bei der Verseifung oder Einw. reduzierender Mittel, z. B. Zinkstaub und Essigsäure, entsteht  $\alpha$ -Methyl-fenchol.

9. 1.2.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Methyl-borneol, Homoborneol  $C_{15}H_{26}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 93). B. Zur Bildung aus Campher und  $CH_3 \cdot MgI$  vgl. NAMETKIN, SCHLESINGER, *JK.* 51, 145; A. 432, 223. — F: 153–155° (N., SCH.). — Spaltet schon bei der Einw. von verd. Essigsäure Wasser ab (N., SCH.); das hierbei entstehende „Homocamphen“ (vgl. WALLACH, WIENHAUS, A. 363, 224) besteht aus viel  $\alpha$ -Methyl-camphen und wenig 2-Methylen-camphan (RUZICKA, *Helv.* 1, 116; N., SCH.). Bei der Einw. von überschüssigem  $CH_3 \cdot MgI$  entsteht „ $\alpha$ -Pericyclohomocamphan“ (Ergw. Bd. V, S. 90) (BREDT, *J. pr.* [2] 98, 97).



Chromsäureester  $C_{15}H_{24}O_2Cr = (C_{15}H_{24}O)_2CrO_3$ . B. Aus 2-Methyl-borneol und  $CrO_3$  in Petroläther (WIENHAUS, B. 47, 329). — Hellorangefarbene Nadeln (aus Petroläther). Verfährt sich bei ca. 105°; explodiert bei höherem Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen. Ist in  $CCl_4$ -Lösung linksdrehend.

10. 1.4.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)  $C_{15}H_{26}O$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. NAMETKIN, BRÜSSOWA, *JK.* 60, 265; A. 459, 153.



a) Bei 191–192° schmelzende Form, 4-Methyl-isoborneol  $C_{15}H_{26}O$ . B. Das Acetat entsteht bei der Einw. von 50%iger Schwefelsäure in Eisessig auf  $\alpha$ -Methyl-camphen (Ergw. Bd. V, S. 90) (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, *JK.* 50, 258; C. 1923 III, 1013; N., SCHLESINGER, *JK.* 51, 146; C. 1923 III, 1014; N., A. 432, 217, 224) und auf „ $\alpha$ -Pericyclohomocamphan“ (Ergw. Bd. V, S. 90) (BREDT, *J. pr.* [2] 98, 100). — Riecht schwach, aber deutlich nach Borneol. F: 191–192° im zugeschmolzenen Röhrchen (N., CH.), 193° (B.).  $Kp_{760}$ : 219–219,5° (N., CH.). Gibt bei der Oxydation 4-Methyl-campher (B.; N., CH.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 102° (B., *J. pr.* [2] 98, 100), 101–102° (N., CH., *JK.* 50, 259; C. 1923 III, 1013; N., A. 432, 218).

Acetat  $C_{15}H_{24}O_2 = C_{15}H_{26}O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. s. oben. —  $Kp_{12}$ : 106–107° (BREDT, *J. pr.* [2] 98, 100);  $Kp_{14}$ : 110°;  $D_4^{20}$ : 0,9714–0,9729;  $n_D^{20}$ : 1,4634–1,4638;  $[\alpha]_D^{20}$ : +18,85° (in Alkohol;  $p = 10$ ) (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, *JK.* 50, 258; C. 1923 III, 1013; N., SCHLESINGER, *JK.* 51, 146; C. 1923 III, 1014; N., A. 432, 217, 224).

b) Bei 183–184° schmelzende Form, 4-Methyl-borneol  $C_{15}H_{26}O$ . B. Durch Reduktion von 4-Methyl-campher mit Natrium und Alkohol (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, *JK.* 50, 261; A. 432, 220; vgl. N., BRÜSSOWA, *JK.* 60, 265; A. 459, 153). — Schwach riechende Krystalle. F: 183–184°.  $Kp_{760}$ : 219–220°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –1,98° (in Alkohol;  $p = 8$ ). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Das Phenylurethan schmilzt bei 108° (N., CH., *JK.* 50, 261; C. 1923 III, 1013; N., A. 432, 220).

## 6. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{26}O$ .

1. 1-Methyl-3-äthyl-4-isopropyliden-cyclohexanol-(3), Äthylpulegol  $C_{15}H_{26}O = CH_3 \cdot HC < \begin{array}{c} CH_2-C(CH_3)(OH) \\ CH_2-CH_2 \end{array} > C:C(CH_3)_2$ . Rechtsdrehende Form. B. Aus Pulegon und Äthylmagnesiumbromid in Äther (SAIERW, *JK.* 45, 1573; C. 1914 I, 783). —  $Kp$ : 105–110°.  $D_4^{20}$ : 0,9379;  $D_4^{25}$ : 0,9223.  $[\alpha]_D^{25}$ : +43,22°. — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Ameisensäure,  $\beta$ -Methyl-adipinsäure (?) und eine braune, ölige Verbindung  $C_{15}H_{24}O_2$  (?).

2. 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(1), 1-Oxy-dicyclohexyl  $C_{15}H_{26}O = H_2C < \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array} > C(OH) \cdot HC < \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array} > CH_2$  (S. 94). (Geht beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$ ,

in einen Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{20}$  über); die gleiche Umwandlung in Cyclohexylidencyclohexan oder 1-Cyclohexyl-cyclohexan-(1) (Ergw. Bd. V, S. 91) erfolgt auch teilweise bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, vollständig beim Überleiten über  $ThO_2$  bei  $300^\circ$  (SABATIER, MURAT, *C. r.* 154, 1391; *A. ch.* [9] 4, 300).

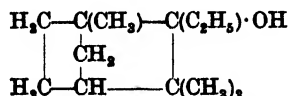
3. **1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2), 2-Oxy-dicyclohexyl**  $C_{11}H_{20}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \cdot CH_2 > CH \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \cdot CH_2 > CH_2$ . Die im *Hptw.* (S. 94) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist als 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanol-(2) oder 1-Cyclohexyliden-cyclohexanol-(2)  $C_{11}H_{20}O$  (S. 65) erkannt worden (WALLACE, A. 381, 97).

a) **Festes 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{11}H_{20}O$ <sup>1)</sup>. B. Durch Reduktion von 1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und Alkohol (WALLACE, A. 381, 104). Durch Reduktion von 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanol-(2) oder 1-Cyclohexyliden-cyclohexanol-(2) mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (W.). — F:  $42^\circ$ . Kp:  $264^\circ$ . — Das Phenylurethan schmilzt bei  $117^\circ$ .

b) **Flüssiges 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{11}H_{20}O$ <sup>1)</sup>. B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Cyclohexanol mit KOH auf  $230^\circ$  im Einschlußrohr (GUERBERT, *C. r.* 155, 1158). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>:  $178-180^\circ$ . D<sub>4</sub>: 0,9950. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure 1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2).

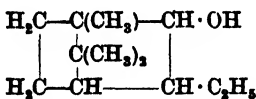
Acetat  $C_{14}H_{24}O_2 = C_6H_{11} \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>:  $188-190^\circ$  (G., *C. r.* 155, 1158).

4. **1.3.3-Trimethyl-2-äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), tert. Äthylfenchylalkohol**  $C_{11}H_{20}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Umsetzung von d-Fenchon mit Äthylmagnesiumjodid (WIENHAUS, B. 47, 328). Wurde nur in Form des Chromsäureesters (s. u.) isoliert.

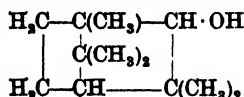


Chromsäureester  $C_{14}H_{24}O_4Cr = (C_{11}H_{21}O)_2CrO_2$ . Zinnoberrotes Pulver. Wird bei  $140^\circ$  schwarz, bei höherer Temperatur wieder heller und geht schließlich in  $Cr_2O_3$  über (W., B. 47, 328).  $[\alpha]_{D}^{25}$ :  $+22,5^\circ$  (in  $CCl_4$ ; c = 4).

5. **1.7.7-Trimethyl-3-äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3-Äthyl-borneol**  $C_{11}H_{20}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Äthyl-campher und Natrium in absol. Alkohol (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* 158, 755; *A. ch.* [9] 9, 192). — Flüssigkeit von borneolartigem Geruch. Kp<sub>760</sub>:  $110^\circ$ .  $[\alpha]_{D}^{25}$ :  $+37^\circ 4'$  (in Alkohol; c = 16) bzw.  $+36^\circ 59'$  (in Alkohol; c = 26). — Das Phenylurethan schmilzt bei  $47^\circ$ .



6. **1.3.3.7.7-Pentamethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3.3-Dimethyl-borneol**  $C_{11}H_{20}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 94). B. {Durch Reduktion von  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-campher .... (HALLER, BAUER, *C. r.* 148, 1646); *A. ch.* [9] 8, 128); das hierbei erhaltene Produkt ist ein Gemisch aus einer festen und einer flüssigen Form, aus dem die feste Form bei längerem Aufbewahren auskristallisiert.



a) Feste Form. B. s. o. — Farnblattähnliche Krystalle (durch Sublimation oder durch Krystallisation aus organischen Lösungsmitteln). F:  $56-57^\circ$  (H., B., *A. ch.* [9] 8, 131). Äußerst leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.  $[\alpha]_{D}^{25}$ :  $+55^\circ 4'$  (in Alkohol; c = 2);  $[\alpha]_{D}^{25}$ :  $+60^\circ 4'$  (in Benzol; c = 1,5).

b) Flüssige Form. B. s. o. — Nicht rein erhalten.  $[\alpha]_{D}^{25}$ :  $+35^\circ 39'$  (in Alkohol; c = 8,7);  $[\alpha]_{D}^{25}$ :  $+42^\circ 2'$  (in Benzol; p = 7,9) (H., B., *A. ch.* [9] 8, 131).

## 7. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{24}O$ .

1. **1-Methyl-4-isopropyl-3-allyl-cyclohexanol-(3), 3-Allyl-p-menthanol-(3), 1-Methyl-4-methoxyäthyl-3-[propen-(3)-yl]-cyclohexanol-(3)**  $C_{13}H_{24}O = CH_2 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_3) > CH \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 95).

a) Stark linksdrehendes Präparat aus linksdrehendem Menthon. B. Aus l-Menthon ( $[\alpha]_{D}^{25}$ :  $-25,84^\circ$ ) durch Einw. von Allyljodid und Zink in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit eiskalter Schwefelsäure (SAIZEW, *Ж.* 43, 331; *C.* 1911 II, 203). — Kp:  $245-250^\circ$  unter schwacher Zersetzung. D<sub>4</sub>: 0,9079. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4723; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,475; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,4815.  $[\alpha]_{D}^{25}$ :  $-56,23^\circ$ .

<sup>1)</sup> Über die Einheitlichkeit der oben beschriebenen Präparate vgl. auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] v. BRAUN, KRUBER, KIRSCHBAUM, B. 55, 3669; BEDOS, *C. r.* 177, 958.

b) Schwach linksdrehendes Präparat aus linksdrehendem Menthon. *B.* Aus linksdrehendem Menthon ( $[\alpha]_D$ :  $-27,46^\circ$ ) durch Einw. von Allyljodid und Zink in Äther und Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf (SAIZEW, *Ж.* 47, 2127; *C.* 1916 II, 387). —  $K_{p12}$ : 125–129°.  $D_4^{20}$ : 0,9058.  $[\alpha]_D$ :  $-3,09^\circ$ .

c) Schwach linksdrehendes Präparat aus rechtsdrehendem Isomenthon. *B.* Aus rechtsdrehendem Isomenthon ( $[\alpha]_D$ :  $+26,85^\circ$ ) durch Einw. von Allyljodid und Zink in Äther und Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf (SAIZEW, *Ж.* 47, 2127; *C.* 1916 II, 387). —  $K_{p12}$ : 121–124°.  $D_4^{20}$ : 0,9058.  $[\alpha]_D$ :  $-2,88^\circ$ .

d) Präparat von unbekanntem optischem Verhalten. *B.* Aus Menthon und Allylmagnesiumbromid (RYSHENKO, *Ж.* 41, 1695; *C.* 1910 I, 1144). —  $K_{p12}$ : 130–131°.  $D_4^{20}$ : 0,9028.  $n_D^{20}$ : 1,4700.

Allylmenthanol riecht pfefferminzartig. Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  bei 0° 1-Methyl-3- $\beta$ , $\gamma$ -dioxy-propyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3) und 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3) (RYSHENKO, *Ж.* 41, 1697; *C.* 1910 I, 1144; SAIZEW, *Ж.* 43, 336; *C.* 1911 II, 203), bei der Oxydation mit Chromsäure Aceton, Essigsäure, Isobuttersäure und  $\beta$ -Methyl-adipinsäure (S., *Ж.* 47, 2128; *C.* 1916 II, 387). Liefert bei der Einw. von HCl und Behandlung des Reaktionsproduktes mit  $Ag_2CO_3$  oder  $NiCO_3$  1-Methyl-4-isopropyl-3-allyl-cyclohexen-(3) (S., *Ж.* 47, 2128; *C.* 1916 II, 387; vgl. *Ж.* 43, 340; *C.* 1911 II, 203).

2. 1-Methyl-3-cyclohexyl-cyclohexanol-(3), 1-Oxy-3-methyl-dicyclohexyl  $C_{13}H_{24}O = H_2C \begin{array}{c} \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{C(OH)} \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ . *B.* Aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Cyclohexylmagnesiumchlorid (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 1087). — Zähflüssigkeit von angenehmem Geruch.  $K_{p20}$ : 153–155°.  $D_4^{20}$ : 0,9815;  $D^{16}$ : 0,9685.  $n_D$ : 1,495. — Liefert bei der Einw. von  $ZnCl_2$  oder  $Al_2O_3$  einen Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{22}$  (Ergw. Bd. V, S. 92). Gibt mit Brom in Chloroform unter HBr-Entwicklung eine beständige blaue Färbung. — Das Phenylurethan schmilzt bei 141°.

3. 1.7.7-Trimethyl-3-propyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3-Propyl-borneol  $C_{13}H_{24}O$ , s. nebenstehende Formel. (*S.* 95). *B.* Aus 3-Propylcampher durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* 158, 757; *A. ch.* [9] 9, 216). —  $F$ : 59°.  $K_{p11}$ : 110°.

4. 1.3.7.7-Tetramethyl-3-äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3-Methyl-3-äthyl-borneol  $C_{13}H_{24}O$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Methyl-3-äthylcampher durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* 158, 757; *A. ch.* [9] 9, 204). — Zähflüssigkeit.  $K_{p12}$ : 120°.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+38^\circ 18'$  (in Alkohol;  $c = 17$ ),  $+39^\circ 1'$  (in Alkohol;  $c = 30$ ).

## 8. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{26}O$ .

1. 1-Methyl-3-[2-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanol-(2), 2'-Oxy-2.3'-dimethyl-dicyclohexyl  $C_{14}H_{26}O = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH(CH}_3\text{)} \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH(CH}_3\text{)} \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ . *B.* Aus 1-Methyl-3-[2-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanon-(2) oder 1-Methyl-3-[2-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(2) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (GODCHOR, TABOURY, *C. r.* 169, 1170). — Flüssigkeit von mentholartigem Geruch.  $K_{p10}$ : 165–168°.  $D^{12}$ : 0,973.  $n_D^{20}$ : 1,5034.

Allophanat  $C_{10}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Tafeln mit Krystallbenzol (aus Benzol); geht unter Abgabe des Benzols in Nadeln vom Schmelzpunkt 223° über (G., T., *C. r.* 169, 1170).

2. 1.7.7-Trimethyl-3.3-diäthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3.3-Diäthyl-borneol  $C_{14}H_{26}O$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3-Diäthylcampher und Natrium in absol. Alkohol (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* 158, 756; *A. ch.* [9] 9, 196). — Nach Borneol riechende, zähe Flüssigkeit.  $K_{p12}$ : 134°.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+51^\circ 37'$  (in Alkohol;  $c = 23,2$ ) bzw.  $+50^\circ 41'$  (in Alkohol;  $c = 12,4$ ). — Das Phenylurethan hat Schmelzpunkt 106°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+43,35^\circ$  (in Alkohol;  $c = 6,5$ ).

## 9. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{28}O$ .

1. 1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropenyl-cyclohexanol-(6)  $C_{15}H_{28}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH(OH)} \\ \text{CH(C}_6H_{11}\text{)} \end{array} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_2$ . Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropenyl-cyclohexanon-(6) (Ausgangsmaterial:

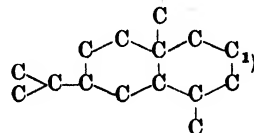
d-Carvon) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, JONAS, OELSNER, B. 50, 1839). — K<sub>P10</sub>: 150—155°. D<sup>20</sup>: 0,8993. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4745. Rechtsdrehend. — Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin in Äther entsteht rechtsdrehendes 1-Methyl-4-isopropyl-2-isoamyl-cyclohexanol-(6).

Acetat C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>·O·CO·CH<sub>3</sub>. K<sub>P11</sub>: 155—160°; D<sup>20</sup>: 0,9227; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4671 (S., J., Oe., B. 50, 1839). Rechtsdrehend.

2. **7-Oxy-1.10(?) -dimethyl-7-isopropyl-dekahydronaphthalin, Dihydroeudesmol** C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O = 
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2-\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \end{array}$$
 Zur Konstitution vgl. den Artikel Eudesmol (S. 66). — B. Durch Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr auf Eudesmol (SEMMLER, TOBIAS, B. 46, 2027). — F: 82°. K<sub>P13,5</sub>: 155—160°. — Gibt beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure Dihydroeudesmen (Ergw. Bd. V, S. 92).

Acetat C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>·O·CO·CH<sub>3</sub>. K<sub>P10</sub>: 158—164°; D<sup>20</sup>: 0,9776; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4788; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +13° (S., T., B. 46, 2028).

3. **α-Oxy-1.10(?) -dimethyl-7-isopropyl-dekahydronaphthalin, Dihydroselinenol** C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O = C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>·OH. Struktur des Kohlenstoffskeletts s. nebenstehende Formel. B. Aus Seleninol durch Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin in äther. Lösung (SEMMLER, RISSE, B. 45, 3306). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 86—87°. K<sub>P10</sub>: 156—160°.



4. **Tetrahydrobetulol** C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O = C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>·OH. B. Bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Platin auf Betulol (SEMMLER, JONAS, RICHTER, B. 51, 419). — K<sub>P14</sub>: 153—158°. D<sup>18</sup>: 0,9415. n<sub>D</sub><sup>18</sup>: 1,4908. α<sub>D</sub><sup>18</sup>: —6° 48'.

5. **Alkohol** C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O = C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>·OH aus β-Santalol. B. Bei der Hydrierung von β-Santalol in Gegenwart von Platin in Eisessig (SEMMLER, RISSE, B. 46, 2307). — K<sub>P10</sub>: 155—160°. D<sup>20</sup>: 0,9380. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4847. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +4° 24'.

## 10. Oxy-Verbindungen C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O.

1. [**α-Oxy-γ,η-dimethyl-η (oder ζ) -octenyl]-cyclohexan, β-Oxy-β,ζ-dimethyl-β-cyclohexyl-α (oder β) -octylen, Cyclohexylcitronellol** C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O = CH<sub>3</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> oder (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C·CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> oder Gemisch beider. B. Aus Citronellal und Cyclohexylmagnesiumbromid (RUFFE, A. 402, 175). — K<sub>P10</sub>: 166—167°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von PBr<sub>3</sub> und Pyridin einen Kohlenwasserstoff C<sub>16</sub>H<sub>28</sub> (Ergw. Bd. V, S. 93).

2. **1-Methyl-4-isopropyl-3-cyclohexyl-cyclohexanol-(3), 3-Cyclohexyl-p-menthanol-(3)** C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O = CH<sub>3</sub>·HC< $\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{OH}) \\ \text{CH}_2 \end{array}$ >CH·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

a) Linksdrehende Form. B. Bei der Umsetzung von l-Menthon mit Cyclohexylmagnesiumchlorid, neben rechtsdrehendem 3-Cyclohexyl-p-menthen-(2 oder 3) (MURAT, J. Pharm. Chim. [7] 4, 297; C. 1911 II, 1449). — Nadeln. F: 92°. Linksdrehend. — Gibt bei der Abspaltung von Wasser rechtsdrehendes 3-Cyclohexyl-p-menthen-(2 oder 3).

b) Inaktive Form. B. Neben viel inakt. 3-Cyclohexyl-p-menthen-(2 oder 3) bei der Umsetzung von Thymomenthon mit Cyclohexylmagnesiumchlorid (MURAT, J. Pharm. Chim. [7] 4, 299; C. 1911 II, 1449). — Gelbe Flüssigkeit. K<sub>P15</sub>: 164° (Zers.). D<sup>20</sup>: 0,9931. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,529.

3. **1.3 - Dimethyl - 5 - [2.4 - dimethyl - cyclohexyl] - cyclohexanol - (4), 2'-Oxy - 2.4.3'.5' - tetramethyl - dicyclohexyl** C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O = CH<sub>3</sub>·HC< $\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \end{array}$ >CH·HC< $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \end{array}$ >CH<sub>2</sub>. B. Aus 1.3-Dimethyl-5-[2.4-dimethyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(4) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (GODCHOT, TABOURY, C. r. 169, 1171). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. K<sub>P40</sub>: 188—191°. D<sup>18</sup>: 0,945. n<sub>D</sub><sup>18</sup>: 1,496.

**Allophanat** C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·O·CO·NH·CO·NH<sub>2</sub>. Tafeln mit Krystallbenzol (aus Benzol); geht an der Luft unter Abgabe des Benzols in Nadeln vom Schmelzpunkt 232° über (G., T., C. r. 169, 1171).

<sup>1)</sup> Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] RUZICKA, STOLL, Helv. 5, 926.

4. 1-Isopropyl-3-[3-isopropyl-cyclopentyl]-cyclopentanol-(4), 5-Oxy-3,3'-disopropyl-dicyclopentyl  $C_{16}H_{26}O =$   
 $(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH \end{matrix} \cdot HC \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH \end{matrix} \cdot CH(CH_3)_2$  B. Durch Einw. von Natrium und

$H_2C \cdot CH_3 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH \end{matrix} \cdot HC \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH \end{matrix} \cdot CH(OH) \cdot CH_3$   
 Alkohol auf 1-Isopropyl-3-[3-isopropyl-cyclopentyl]-cyclopentanone-(4) und auf 1-Isopropyl-3-[3-isopropyl-cyclopentyliden]-cyclopentanone-(4) (WALLACE, C. 1915 II, 824; A. 414, 224). — Erstarrt bei tiefer Temperatur.  $K_{p11}$ : 160—164°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 106—107°.

### 3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$ .

1. 1-Äthynyl-cyclopentanol-(1), 1-Acetylenyl-cyclopentanol-(1)

$C_7H_{10}O = \begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{matrix} \cdot C(OH) \cdot C \equiv CH$  B. Aus Cyclopentanone und Acetylen in Gegenwart von Natriumamid (BAYER & Co., D. R. P. 289800; C. 1916 I, 317; *Frdl.* 12, 55). —  $K_p$ : 155—160°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt ein farbloses Silbersalz und ein gelbes Cuprosalz.

2. 1-Äthynyl-cyclohexanol-(1), 1-Acetylenyl-cyclohexanol-(1)

$C_8H_{12}O = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C(OH) \cdot C \equiv CH$  B. Aus Cyclohexanon und Acetylen in Gegenwart von Natriumamid (BAYER & Co., D. R. P. 288271, 289800; C. 1915 II, 1223; 1916 I, 317; *Frdl.* 12, 55, 58). — Krystalle.  $K_p$ : 61—62°;  $K_{p11}$ : 73°.  $n_D^{20}$ : 1,4830. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Äther 1-Vinyl-cyclohexanol-(1).

3. 1.1.4-Trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)  $C_9H_{14}O =$

$(CH_3)_2C \cdot \begin{matrix} CH:CH \\ | \quad | \\ CH:CH \end{matrix} \cdot C(CH_3) \cdot OH$  B. Aus 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) durch Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther (AUWERS, MÜLLER, B. 44, 1602). — Durchdringend riechende Nadeln.  $F$ : 43—44°.  $K_p$ : 169—170°;  $K_{p11}$ : 66—69,5°. Verflüchtigt sich an der Luft rasch. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Wasser. — Gibt beim Schütteln mit eiskalter 10%iger Schwefelsäure 1.1-Dimethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5).

1<sup>1</sup>.1<sup>1</sup>-Dichlor-1.1.4-trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4), 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)  $C_9H_{12}OCl_2 = \begin{matrix} CHCl \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \cdot C \cdot \begin{matrix} CH:CH \\ | \quad | \\ CH:CH \end{matrix} \cdot C(CH_3) \cdot OH$  (S. 96). Das aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und  $CH_3 \cdot MgI$  erhaltene Gemisch der beiden Stereoisomeren ist unbeständig und spaltet bei der Destillation Wasser ab, wenn es nicht mit Natrium behandelt worden ist; bei der Einw. von Natrium und Wasser in Äther wird ein Teil zu 1.1.4-Trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) reduziert; der unveränderte Teil des Ausgangsmaterials siedet unzersetzt bei 126—127° (14 mm) und verändert sich nicht mehr beim Aufbewahren (AUWERS, MÜLLER, B. 44, 1607). Durch Einw. von eiskalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht 2.4-Dimethyl-benzaldehyd (Av., M.).

3.1<sup>1</sup>.1<sup>1</sup>-Trichlor-1.1.4-trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4), 3-Chlor-1.4-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)  $C_9H_{11}OCl_3 = \begin{matrix} CHCl \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \cdot C \cdot \begin{matrix} CH:CH \\ | \quad | \\ CH:CH \end{matrix} \cdot C(CH_3) \cdot OH$  B. Aus 3-Chlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Methylmagnesiumjodid (AUWERS, B. 44, 796). — Nadeln (aus Ligroin).  $F$ : 104°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Zerfließt beim Aufbewahren zu einem gelben Harz. Gibt bei Einw. von starker Ameisensäure 3-Chlor-1-methyl-1-dichlormethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5).

3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>1</sup>-Tetrachlor-1.1.4-trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4), 3.5-Dichlor-1.4-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)  $C_9H_{10}OCl_4 =$   
 $\begin{matrix} CHCl \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \cdot C \cdot \begin{matrix} CH:CH \\ | \quad | \\ CH:CH \end{matrix} \cdot C(CH_3) \cdot OH$

a) Höher-schmelzende Form. B. Neben geringeren Mengen der niedriger-schmelzenden Form bei der Umsetzung von 3.5-Dichlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit  $CH_3 \cdot MgI$ ; man trennt durch Krystallisation aus Ligroin, in dem die höher-schmelzende Form schwerer löslich ist (AUWERS, B. 44, 801). — Nadeln (aus Ligroin);

F: ca. 104°. Nadeln mit  $\frac{1}{2}$ ,  $C_6H_6$  (aus Benzol); F: 97—98° unter Abgabe des Benzols. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther. Unter vermindertem Druck unersetzt destillierbar (AU., B. 44, 790). — Spaltet beim Erwärmen mit  $KHSO_4$  kein Wasser ab (AU., B. 44, 790). Gibt beim Erwärmen mit konz. Ameisensäure 3,5-Dichlor-1-methyl-1-dichlormethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2,5) (AU., B. 44, 802). Liefert mit konz. Schwefelsäure je nach den Bedingungen 3,5-Dichlor-2,4-dimethyl-benzalchlorid oder 3,5-Dichlor-2,4-dimethyl-benzaldehyd (AU., B. 44, 804).

b) Niedrigerschmelzende Form. B. s. o. — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Petroläther). Schmilzt unscharf bei 60—70° (AU., B. 44, 802). Unter vermindertem Druck unersetzt destillierbar (AU., B. 44, 790). — Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure wie die höherschmelzende Form.

#### 4. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ .

1. **1-Methyl-2-[ $\alpha$ -propinyl]-cyclohexanol-(2), 1-Methyl-2-allylenyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{10}H_{16}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot C : C \cdot CH_3$ . B. Aus  $CH_2 \cdot C : C \cdot MgBr$  und 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (JOZITSCH, TOKARSKI, SCHIBAJEW, *Ж.* 42, 1493). —  $Kp_{75}$ : 109°.  $D_4^{20}$ : 0,9811;  $D_4^{25}$ : 0,9648. Mol.-Ref.: 45,55.

2. **1-Methyl-3-[ $\alpha$ -propinyl]-cyclohexanol-(3), 1-Methyl-3-allylenyl-cyclohexanol-(3)**  $C_{10}H_{16}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot C : C \cdot CH_3$ . B. Aus  $CH_2 \cdot C : C \cdot MgBr$  und 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (JOZITSCH, TOKARSKI, SCHIBAJEW, *Ж.* 42, 1493). —  $Kp_{75}$ : 98°.  $D_4^{20}$ : 0,9614;  $D_4^{25}$ : 0,9459. Mol.-Ref.: 45,91.

3. **1-Methyl-3-allyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)**  $C_{10}H_{16}O = H_2C < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \cdot CH \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und Allylmagnesiumbromid (MAZUREWITSCH, *Ж.* 43, 980; *C.* 1911 II, 1922). — Riecht pfefferminz- und campherartig.  $Kp_{16,5}$ : 99,5—100°.  $D_4^{20}$ : 0,9551.  $n_D^{20}$ : 1,4992.

4. **1-Methyl-4-[ $\alpha$ -propinyl]-cyclohexanol-(4), 1-Methyl-4-allylenyl-cyclohexanol-(4)**  $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot C : C \cdot CH_3$ . B. Aus  $CH_3 \cdot C : C \cdot MgBr$  und 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (JOZITSCH, TOKARSKI, SCHIBAJEW, *Ж.* 42, 1493). — Krystalle. F: 79—80°.

5. **1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexen-(1)-ol-(6), p-Menthadien-(1,8(9))-ol-(6), Carveol**  $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot C < \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3) : CH_2$ . Vgl. a. *Hptw.* S. 97, No. 4 und 5. Inaktive Form. V. Im Kümmelöl (BLUMANN, ZEITSCHEL, B. 47, 2628). — B. Bei der Autoxydation von d-Limonen (B., Z., B. 47, 2626). — Dickflüssiges Öl von wenig angenehmem Geruch.  $Kp_{71}$ : 228—227°;  $Kp_{11}$ : 108—110°.  $D_4^{20}$ : 0,9578.  $n_D^{20}$ : 1,4961. — Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig dl-Carvon. Liefert bei der Einw. von 5%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einen Alkohol  $C_{10}H_{16}O_2$  (wahrscheinlich Pinolhydrat, Syst. No. 550), beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure oder mit  $ZnCl_2$  p-Cymol. — Das Phenylurethan schmilzt bei 94—95°.

Acetat  $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{16}O \cdot CO \cdot CH_3$ . Flüssigkeit von ausgesprochenem Krauseminzgeruch.  $Kp_{10}$ : 115—116°.  $D_4^{20}$ : 0,9755 (B., Z., B. 47, 2627).

6. **1-Oxymethyl-4-isopropenyl-cyclohexen-(1), Menthadien-(1,8(9))-ol-(7), Perillaalkohol, „Dihydrocuminalkohol“**  $C_{10}H_{16}O =$

$HO \cdot CH_2 \cdot C < \begin{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3) : CH_2$  (S. 97, No. 6). Zur Konstitution vgl. SEMMLER, ZAAR, B. 44, 52, 460. — V. Im Sadebaumöl (ELZE, *Ch. Z.* 34, 767). Im Bergamottöl (E., *Ch. Z.* 34, 538). Als Acetat im Krauseminzöl (E., *Ch. Z.* 34, 1175). — B. Aus linksdrehendem Perillaaldehyd (Syst. No. 620) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und Verseifung des entstandenen Acetats mit alkoh. Kalilauge (SEMMLER, ZAAR, B. 44, 54). — Eigenschaften eines durch Behandlung mit konz. Ameisensäure von Geraniol befreiten Präparates aus Gingergrassöl:  $Kp_{12,5}$ : 107—110°;  $D_4^{20}$ : 0,946;  $n_D^{20}$ : 1,4968;  $[\alpha]_D^{20}$ : —7° (S., Z., B. 44, 460); eines Präparates aus Perillaaldehyd ( $[\alpha]_D^{20}$ : —146°):  $Kp_{11}$ : 119—121°;  $D_4^{20}$ : 0,9640;  $n_D^{20}$ : 1,4996;  $[\alpha]_D^{20}$ : —68,5° (S., Z., B. 44, 54); eines Präparates aus Krauseminzöl:  $D_4^{20}$ : 0,9539;  $\alpha_D^{20}$ : —30° 15' (l = 10 cm) (E., *Ch. Z.* 34, 1175). — Liefert bei der Oxydation mit  $CrO_3$  Perillaaldehyd (S., Z., B. 44, 460). Gibt mit  $PCl_5$  in Petroläther linksdrehendes 7-Chlor-p-menthadien-(1,8(9)) (S., Z., B. 44, 54, 461). — Gibt ein bei 146—147° schmelzendes Naphthylurethan (E., *Ch. Z.* 34, 538).

Acetat  $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot C_2H_5$  (S. 98). V. und B. s. S. 61. — Ist der Geruchsträger des Krauseminzöls (ELZE, *Ch. Z.* **34**, 1175).  $K_{p15}$ : 123—126°;  $D^{20}$ : 0,9785;  $n_D$ : 1,4814;  $\alpha_D$ : —48° ( $l = 10$  cm) (SEMMLER, ZAAE, *B.* **44**, 54).

7. **1.1.3.4-Tetramethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)**  $C_{10}H_{16}O =$   
 $(CH_3)_2C < \begin{array}{c} CH=CH \\ CH:C(CH_3) \end{array} > C(CH_3) \cdot OH.$

**5.1.1<sup>1</sup>-Trichlor-1.1.3.4-tetramethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)**, **5-Chlor-1.3.4-trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)**  $C_{10}H_{13}OCl_3 =$   
 $CHCl_2 < \begin{array}{c} CH=CCl \\ CH:C(CH_3) \end{array} > C(CH_3) \cdot OH.$  B. Aus 5-Chlor-1.3-dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Methylmagnesiumjodid (AUWERS, *B.* **44**, 806). — Nadeln (aus Ligroin oder Petroläther).  $F$ : 80°. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Liefert beim Schütteln mit wasserfreier Ameisensäure 5-Chlor-1.3-dimethyl-1-dichlormethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5).

8. **1-Isopropyl-4-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(3)**, **Sabinol**  $C_{10}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 98). HO-CH-CH<sub>2</sub>-C-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  
 $CH_2:C-CH-CH_2$   
 V. Ein als Sabinol angesprochener rechtsdrehender Alkohol ( $D^{20}$ : 0,9430;  $n_D^{20}$ : 1,4881) findet sich im äther. Öl der Zapfen von *Taxodium distichum* Rich. (ODELL, *Am. Soc.* **34**, 825). — Eigenschaften von Präparaten aus Sadebaumöl:  $K_p$ : 77—78°;  $D^{15}$ : 0,950;  $\alpha_D$ : +6° ( $l = 10$  cm) (ELZE, *Ch. Z.* **34**, 767);  $K_p$ : 208°;  $D^{15}$ : 0,9518;  $n_D^{15}$ : 1,4895;  $[\alpha]_D^{15}$ : +7,56° (PAOLINI, REBORA, *R. A. L.* [5] **25** II, 380; *G.* **47** I, 243);  $K_p$ : 208—209°;  $D^{15}$ : 0,9391;  $[\alpha]_D^{15}$ : +17,04° (AGNEW, CROAD, *Analyst* **37** [1912], 297). — Über Versuche, den Alkohol aus Sadebaumöl in Stereoisomere zu zerlegen, vgl. P., R. Zur Überführung in Sabinolglucuronsäure (Syst. No. 2617) im Organismus vgl. HÄMÄLÄINEN, *C.* **1912** II, 855; *Bio. Z.* **41**, 243.

Acetat  $C_{12}H_{18}O_2 = C_{10}H_{16} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 99).  $K_p$ : 81—82°;  $D^{15}$ : 0,972;  $\alpha_D$ : +79° ( $l = 10$  cm) (ELZE, *Ch. Z.* **34**, 767).

9. **2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2)-ol-(4)**, **Verbenol**  $C_{10}H_{16}O$ , s. nebenstehende Formel.

a) Rechtsdrehende Form, d-Verbenol. B. Neben anderen Produkten bei der Luftoxydation von rechtsdrehendem griechischem Terpentinalöl; wird aus den gegen  $Na_2SO_3$  indifferenten Anteilen durch Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin und Verseifung des Benzoats isoliert (BLUMANN, ZEITSCHSEL, *B.* **46**, 1195). — Erstarrt bei Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch zu blättrigen Krystallen.  $K_p$ : 216—218° (unter Wasserabspaltung).  $D^{15}$ : 0,9742;  $D^{20}$ : 0,9702.  $n_D^{20}$ : 1,4890.  $[\alpha]_D^{15}$ : +132,30°. — Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig d-Verbenon, mit wäßr.  $KMnO_4$ -Lösung d-Pinononsäure. Liefert bei der Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat l-Verbenen (Ergw. Bd. V, S. 207), bei der Einw. von  $P_2O_5$  oder  $ZnCl_2$  p-Cymol. Liefert mit Phenylisocyanat und Naphthylisocyanat amorphe Produkte.

b) Linksdrehende Form, l-Verbenol. B. Neben anderen Produkten bei der Luftoxydation von linksdrehendem französischem Terpentinalöl; Isolierung wie bei der rechtsdrehenden Form (BLUMANN, ZEITSCHSEL, *B.* **46**, 1198). —  $K_{p15}$ : 100—104°.  $D$ : 0,978—0,988. Linksdrehend. — Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig l-Verbenon, mit  $KMnO_4$  l-Pinononsäure.

10. **6.6-Dimethyl-2-oxymethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2)**, **Myrtenol**  $C_{10}H_{16}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 99). Rotationsdispersion: RUPE, *A.* **409**, 345.

Propionsäureester  $C_{13}H_{20}O_2 = C_{10}H_{16} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $[\alpha]_D^{15}$ : +39,71° (RUPE, *A.* **409**, 345).

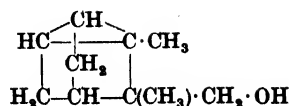
Buttersäureester  $C_{14}H_{22}O_2 = C_{10}H_{16} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $[\alpha]_D^{15}$ : +34,13°; Rotationsdispersion: RUPE, *A.* **409**, 345. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: R., SILBERSTROM, *A.* **414**, 105.

Capronsäureester  $C_{16}H_{26}O_2 = C_{10}H_{16} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ .  $[\alpha]_D^{15}$ : +30,30°; Rotationsdispersion: RUPE, *A.* **409**, 345.

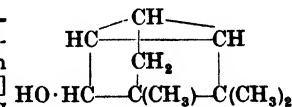
Crotonsäureester  $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{16} \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$ . Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, *C.* **1918** II, 597.  $[\alpha]_D^{15}$ : +40,97° (unverdünnt), +41,70° (in Benzol); Rotationsdispersion der reinen Substanz und der Lösung in Benzol: RUPE, *A.* **409**, 345. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: R., SILBERSTROM, *A.* **414**, 105.

Sorbinsäureester  $C_{16}H_{22}O_2 = C_{10}H_{16} \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$ .  $[\alpha]_D^{15}$ : +36,97°; Rotationsdispersion: RUPE, *A.* **409**, 345.

11. **1.2-Dimethyl-2-oxymethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan, Teresantalol**  $C_{10}H_{16}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 100). Zum Vorkommen im ostindischen Sandelholzöl vgl. noch SCHIMMEL & Co., Ber. April 1911, 105; C. 1911 I, 1838.



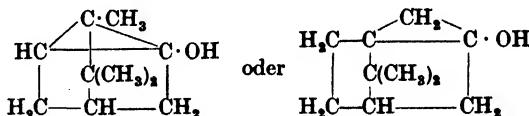
12. **2.2.3-Trimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(4)**, „ $\beta$ -Pericyclocamphanol“  $C_{10}H_{16}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Camphenon (Syst. No. 620) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (BREDT, HOLZ, J. pr. [2] 95, 152; vgl. ANGELI, G. 24 II, 323). — Eigentümlich muffig riechende Krystalle (aus Petroläther). F: 174—176°. Kp: 205—208°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +39,69° (in Benzol;  $p = 5$ ). — Gibt mit  $\text{PCl}_5$  in Petroläther 4-Chlor-2.2.3-trimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan. — Das Phenylurethan schmilzt bei 106—108° (B., H.).



**Methyläther**  $C_{11}H_{18}O = C_{10}H_{15} \cdot O \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus der Natriumverbindung des  $\beta$ -Pericyclocamphanols und Dimethylsulfat in Äther (BREDT, HOLZ, J. pr. [2] 95, 153). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp: 189—190°; Kp<sub>16</sub>: 79—80°;  $D_4^{25}$ : 0,9421;  $n_D^{25}$ : 1,4654 (B., H.).  $D_4^{25}$ : 0,9462;  $n_D^{25}$ : 1,4645;  $n_D^{25}$ : 1,4729;  $n_D^{25}$ : 1,4777 (B., H., v. AUWERS, J. pr. [2] 95, 155 Anm. 3).  $[\alpha]_D^{25}$ : +57,96° (B., H.).

**Xanthogensäuremethylester**  $C_{11}H_{18}OS_2 = C_{10}H_{15} \cdot O \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus der Natriumverbindung des  $\beta$ -Pericyclocamphanols durch Umsetzung mit  $\text{CS}_2$  und mit Methyljodid (BREDT, HOLZ, J. pr. [2] 95, 152). — Nadeln (aus Ligroin). F: 49—51°.

13. „**Oxycamphen**“  $C_{10}H_{16}O$ , s. nebenstehende Formeln (S. 100). Wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht verändert (FORSTER, HOWARD, Soc. 103, 70). Liefert mit unterchloriger Säure  $\beta$ -Chlor-campher (F., H.).



14. „**Carvonborneol**“  $C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{15} \cdot \text{OH}$  (tricyclisch; zur Konstitution vgl. SERNAGIOTTO, G. 48 I, 60; R. A. L. [5] 26 II, 242). — B. Aus „Carvoncampher“ (Syst. No. 620) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (S., R. A. L. [5] 23 II, 74; G. 47 I, 158). — Riecht borneolartig. Nadeln (aus Petroläther). F: 135°. Kp: 214°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure „Carvoncampher“ und „Isocarvoncampher“.

15. **Alkohol**  $C_{10}H_{16}O$ , vielleicht  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  oder

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$ . B. Bei der Reduktion des Ketons  $C_{10}H_{14}O$  aus  $\beta$ -Terpineolnitrosochlorid (Syst. No. 620) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, A. 414, 270). — Kp<sub>30</sub>: 108—112°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 144°.

## 5. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{18}O$ .

1. **1.1.3.4-Tetramethyl-cycloheptadien-(4.6)-ol-(3)**  $C_{11}H_{18}O = (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \begin{array}{l} \diagup \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH} \end{array}$ . B. Aus Eucarvon und  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgI}$  (RUPE, KERKOVITS, B. 44, 2705). — Nicht rein erhalten. Kp<sub>11</sub>: 96—97°. Spaltet leicht Wasser ab und geht dabei in einen Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{16}$  (Ergw. Bd. V, S. 207) über.

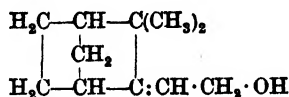
2. **1.1-Dimethyl-4-propyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)**  $C_{11}H_{18}O = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CH} \end{array} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

**1.1.1-Dichlor-1.1-dimethyl-4-propyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4), 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-propyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)**  $C_{11}H_{16}\text{OCl}_2 = \text{CHCl}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CH} \end{array} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Propylmagnesiumhalogenid (v. AUWERS, B. 49, 2398). — Prismen (aus Petroläther). F: 79°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 115—154°  $\alpha,\alpha$ -Dichlor- $\beta$ -p-tolyl-butan.



3. **1,3-Dimethyl-5-allyl-cyclohexen-(3)-ol-(5)**  $C_{11}H_{18}O$  =  
 $H_2C < \begin{array}{c} C(CH_3)=CH \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{array} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Aus 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Allylmagnesiumbromid (MAZUREWITSCH, *Ж.* 43, 981; *C.* 1911, II 1922). — Fettige Krystallmasse von pfefferminz- und campherartigem Geruch. F: 28—31°.  $Kp_{17,5}$ : 108—108,5°. — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  1,3-Dimethyl-5-[ $\beta,\gamma$ -dioxo-propyl]-cyclohexen-(3)-ol-(5) (M., *Ж.* 46, 37; *C.* 1914 I, 1999).

4. **2,2-Dimethyl-3-[ $\beta$ -oxy-äthyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptan,  $\omega$ -Oxymethyl-camphen** („ $\beta$ -Camphenyliden-äthylalkohol, Homocamphenol“)  $C_{11}H_{18}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt d-Camphen mit Polyoxymethylen und Eisessig auf 120° und verseift das entstandene Acetat mit alkoh. Kalilauge (LANGLOIS, *A. ch.* [9] 12, 290; vgl. PRINS, *C.* 1919 III, 1002; 1920 I, 425). —  $Kp$ : 234—238°;  $Kp_{17}$ : 135°;  $Kp_5$ : 125—126°;  $D^{15}_4$ : 0,987—0,988;  $n_D^{20}$ : +45° (L.). — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in sodaalkalischer Lösung Camphenilol, Camphenilsäure und Oxalsäure, in ätzalkalischer Lösung Camphenilol und Camphencamphersäure, bei der Oxydation mit Chromsäure  $\omega$ -Formyl-camphen und Camphen- $\omega$ -carbonsäure (L., *A. ch.* [9] 12, 295, 298, 325). Addiert 2 Atome Brom unter Bildung eines öligen Dibromids (L., *A. ch.* [9] 12, 305). Gibt mit HCl in siedendem Toluol  $\omega$ -Chlormethyl-camphen und Bis-[ $\beta$ -camphenyliden-äthyl]-äther (s. u.), mit  $PCl_5$  in Ligroin  $\omega$ -Chlormethyl-camphen (L., *A. ch.* [9] 12, 309). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht Bis-[ $\beta$ -camphenyliden-äthyl]-äther (L., *A. ch.* [9] 12, 295).



$\omega$ -Äthoxymethyl-camphen  $C_{13}H_{22}O$  =  $C_9H_{14}:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\omega$ -Chlormethyl-camphen und Natriumäthylat-Lösung (LANGLOIS, *A. ch.* [9] 12, 314). —  $Kp$ : 230°;  $Kp_{10}$ : 128°.  $D^{15}_4$ : 0,917. — Oxydiert sich bei mehrjährigem Aufbewahren oder bei der Behandlung mit Chromsäure zu  $\omega$ -Formyl-camphen und Camphen- $\omega$ -carbonsäure.

Bis-[ $\beta$ -camphenyliden-äthyl]-äther  $C_{22}H_{34}O$  =  $(C_9H_{14}:CH \cdot CH_2)_2O$ . B. Aus  $\omega$ -Oxymethyl-camphen beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (L., *A. ch.* [9] 12, 295). Neben  $\omega$ -Chlormethyl-camphen bei der Einw. von HCl in siedendem Toluol auf  $\omega$ -Oxymethyl-camphen (L., *A. ch.* [9] 12, 309). Durch Einw. von  $\omega$ -Chlormethyl-camphen auf die Natriumverbindung des  $\omega$ -Oxymethyl-camphens (L., *A. ch.* [9] 12, 320). —  $Kp_{25}$ : 235—240°.  $D^{20}$ : 0,983. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure  $\omega$ -Formyl-camphen und Camphen- $\omega$ -carbonsäure (L., *A. ch.* [9] 12, 302). Liefert mit  $PCl_5$   $\omega$ -Chlormethyl-camphen (L., *A. ch.* [9] 12, 310).

$\omega$ -Acetoxymethyl-camphen  $C_{13}H_{20}O_2$  =  $C_9H_{14}:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. s. oben bei  $\omega$ -Oxymethyl-camphen. —  $Kp_{20}$ : 130—135° (LANGLOIS, *A. ch.* [9] 12, 291);  $Kp_{13}$ : 124—128° (PRINS, *C.* 1919 III, 1002; 1920 I, 425).  $D^{15}_4$ : 1,0013;  $n_D^{15}$ : 1,4821 (P.).

Semicarbazon des Brenztraubensäure - [ $\beta$ -camphenyliden-äthyl]-esters  $C_{15}H_{22}O_3N_2$  =  $C_9H_{14}:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 167° (LANGLOIS, *A. ch.* [9] 12, 307).

5. **Alkohol  $C_{11}H_{18}O$  aus Limonen, „Homolimonenol“** (S. 102). Zur Konstitution vgl. PRINS, *C.* 1920 I, 424. — B. Aus d-Limonen durch Kochen mit Polyoxymethylen und Eisessig und nachfolgendes Verseifen (P., *C.* 1919 III, 1002; 1920 I, 425). —  $Kp_{13}$ : 122—126°.  $D^{15}_4$ : 0,9757.  $n_D^{15}$ : 1,5026.

6. **Alkohol  $C_{11}H_{18}O$  aus Pinen, „Homoptnenol“** (S. 102). B. Aus Pinen durch Kochen mit Polyoxymethylen und Eisessig und nachfolgendes Verseifen (PRINS, *C.* 1919 III, 1002; 1920 I, 425). —  $Kp_{13}$ : 113—116°.  $D^{15}_4$ : 0,9720.  $n_D^{15}$ : 1,4862.

## 6. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{20}O$ .

1. **1,3-Dimethyl-5-[ $\beta$ -oxy-isobutyliden]-cyclohexen-(3)**  $C_{13}H_{20}O$  =  
 $H_2C < \begin{array}{c} C(CH_3)=CH \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{array} > C:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus [3,5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-essigsäureäthylester und  $CH_3 \cdot MgI$  (AUWERS, PETERS, *B.* 43, 3109). —  $Kp_{18}$ : 125—126°.  $D^{15}_4$ : 0,9220.  $n_D^{20}$ : 1,5029;  $n_D^{15}$ : 1,5075;  $n_D^{11,5}$ : 1,5185. — Gibt bei der Destillation mit  $KHSO_4$  im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck 1,3-Dimethyl-5-[ $\beta$ -methyl-allyliden]-cyclohexen-(3).

2. **1-Methyl-3-äthyl-5-allyl-cyclohexen-(6)-ol-(5)**  $C_{13}H_{20}O$  =  
 $H_2C < \begin{array}{c} C(CH_3)=CH \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{array} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Aus 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexen-(6)-on-(5) und Allylmagnesiumbromid (MAZUREWITSCH, *Ж.* 43, 982; *C.* 1911 II, 1922). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{13,6}$ : 120—122°.  $D^{15}_4$ : 0,9179.  $n_D^{15}$ : 1,4873.

3. **1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanol-(2)** oder **1-Cyclohexyliden-cyclohexanol-(2)**  $C_{11}H_{20}O = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH_3$  oder  $H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C : C < \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH_3$ . Ist im *Hptw.* (S. 94) als 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) beschrieben; zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. WALLACH, A. 381, 97. — B. Durch Reduktion von 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanon-(2) bezw. 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) mit Natrium und Alkohol (W., A. 381, 97; vgl. B. 40, 70). Durch Eintragen von Natrium in eine siedende Lösung von Cyclohexanon in Toluol in Wasserstoff-Atmosphäre (W., A. 381, 98). — F: 34—35°. Kp: 272—273°. D<sub>19</sub>: 0,989 (unterkühlt); D<sub>27</sub>: 0,974. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5071 (unterkühlt); n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,5007. — Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in schwefelsaurer Lösung Cyclohexenylcyclohexanon bezw. Cyclohexylidencyclohexanon zurück. Gibt bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> 1.2.1'- oder 1.2.2'-Trioxy-dicyclohexyl, δ-[4<sup>1</sup>-Tetrahydro-benzoyl]-n-valeriansäure und Adipinsäure. Wird durch Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium zu 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) reduziert. — Das Phenylurethan schmilzt bei 118—119° (W., A. 381, 98).

4. **Alkohol**  $C_{11}H_{20}O$ , s. nebenstehende Formel. B.  $H_2C-CH-C(CH_3)_2$   
 Durch Reduktion des aus d-Camphen und Diazo-essigsäuremethylester entstehenden rechtsdrehenden Esters  $C_{11}H_{20}O_2$  (Syst. No. 895) mit Natrium und Alkohol  $H_2C-CH-CH-CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$   
 (BÜCHNER, WEIGAND, B. 46, 766). — Camphenähnlich riechende, dicke Flüssigkeit. Kp<sub>13</sub>: 129°. D<sub>19</sub>: 0,9972. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5021. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +26,79° (in Alkohol; c = 1,5). — Das Phenylurethan schmilzt bei 234°.

## 7. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{22}O$ .

1. **1-Methyl-5-propyl-3-allyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)**  $C_{13}H_{22}O = H_2C < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2) \end{smallmatrix} > \begin{smallmatrix} CH \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Aus 1-Methyl-3-propyl-cyclohexen-(6)-on-(5) und Allylmagnesiumbromid (MAZUREWITSCH, Z. 43, 986; C. 1911 II, 1922). — Weiche Krystalle. F: 34—37°. Kp<sub>25</sub>: 135—136°. D<sub>19</sub><sup>25</sup>: 0,9225. Unlöslich in Wasser.

2. **1-Methyl-3-allyl-4-isopropyliden-cyclohexanol-(3), Allylpulegol**, 1-Methyl-3-[propen-(3<sup>o</sup>)-yl]-4-isopropyliden-cyclohexanol-(3)  $C_{13}H_{22}O = CH_2 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5) \end{smallmatrix} > C : C(CH_3)_2$  (S. 103). B. Zur Bildung aus Pulegon und Allylmagnesiumbromid vgl. v. FERSEN, Z. 42, 681; C. 1910 II, 1535. — Kp<sub>27</sub>: 135—135,5°. D<sub>19</sub><sup>27</sup>: 0,9264. n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,4904.

3. **1-Methyl-5-isopropyl-3-allyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)**  $C_{13}H_{22}O = (CH_3)_2CH \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5) \end{smallmatrix} > CH$ . B. Aus 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5) und Allylmagnesiumbromid (MAZUREWITSCH, Z. 43, 987; C. 1911 II, 1922). — Weiche Krystalle. F: 26—29°. Kp<sub>25</sub>: 127—128°. D<sub>19</sub><sup>25</sup>: 0,9175. n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,4891. Unlöslich in Wasser.

4. **1.3.3-Trimethyl-2-allyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), tert. Allylfenchylalkohol**  $C_{13}H_{22}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Zink auf ein Gemisch von d-Fenchon und Allyljodid in Äther  $H_2C-C(CH_3)_2-C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$   
 (SAIZEW, Z. 45, 1578; C. 1914 I, 783). — D<sub>4</sub>: 0,9747; D<sub>19</sub><sup>20</sup>: 0,9597. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4914. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +12,44°. — Durch Einw. von HCl entsteht ein anscheinend nicht einheitliches Chlorid.

5. **1.7.7-Trimethyl-2-allyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Allyl-borneol**  $C_{13}H_{22}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 103). B. [Durch Einw. von Magnesium .... (JAWORSKI, Z. 40, 1747; B. 42, 437); CHOI, Z. 44, 1846; C. 1913 I, 1421]. — Dickflüssig. Kp<sub>11</sub>: 120—121°. D<sub>19</sub><sup>25</sup>: 0,9474. n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,4894. Unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt bei der Oxydation mit 1%iger wäBr. KMnO<sub>4</sub>-Lösung 2-[β,γ-Dioxy-propyl]-borneol und Borneol-essigsäure-(2).

6. **1.7.7-Trimethyl-3-allyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 3-Allyl-borneol**  $C_{13}H_{22}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Allyl-campher durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (HALLER, LOUVIER, A. 61, [9] 9, 208). — Zähflüssig. Kp<sub>11</sub>: 119°. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +19° 23' (in Alkohol; c = 8,3), +20° 22' (in Alkohol; c = 5,1). — Das Phenylurethan schmilzt bei 64°.

8. 1-Methyl-5-isobutyl-3-allyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)  $C_{14}H_{24}O =$   
 $HC \begin{array}{c} C(OH)(C_3H_7) \cdot CH_2 \\ C(CH_3) \cdot CH_2 \end{array} CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus 1-Methyl-3-isobutyl-cyclohexen-  
 (6)-on-(5) und Allylmagnesiumbromid (MAZUREWITSCH, *Ж.* 43, 988; *C.* 1911 II, 1922). —  
 Weiche Krystalle. F: 50–52,5°. Kp<sub>28</sub>: 140–142°. Unlöslich in Wasser.

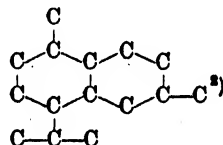
## 9. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{26}O$ .

Literatur über Sesquiterpenalkohole: E. GILDEMEISTER, F. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. I [Leipzig 1928], S. 486.

1. 1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropenyl-cyclohexen-(6)-ol-(2)  $C_{15}H_{26}O =$   
 $CH_3 \cdot C \begin{array}{c} C(C_5H_{11})(OH) \cdot CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \end{array} CH \cdot C(CH_3) \cdot CH_3$ . Linksdrehende Form. Einheitlichkeit  
 fraglich. — B. Neben anderen Verbindungen aus d-Carvon und Isoamylmagnesiumjodid in  
 absol. Äther (SEMMLER, JONAS, OELSNER, *B.* 50, 1839). — Kp<sub>15</sub>: 155–170°. D<sup>20</sup>: 0,9217.  
 n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4917. α<sub>D</sub><sup>20</sup>: –4°. — Liefert bei der katalytischen Hydrierung linksdrehendes 1-Methyl-  
 4-isopropyl-2-isoamyl-cyclohexanol-(2). Gibt bei Behandlung mit KHSO<sub>4</sub> rechtsdrehendes  
 1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropenyl-cyclohexadien-(2,6).

2. Elemol  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$ . Monocyclisch<sup>1)</sup>. V. Im Manila-Elemiöl (SEMMLER,  
 LIAO, *B.* 49, 795). — Kp<sub>17</sub>: 152–156°; D<sup>20</sup>: 0,9411; n<sub>D</sub>: 1,5030; α<sub>D</sub>: –5° (l = 10 cm) (nach  
 Reinigung über das Benzolat). — Liefert bei der katalytischen Hydrierung Tetrahydroelemol  
 (S. 36) (S., L., *B.* 49, 798; 50, 1286). Wird durch Natrium und Alkohol nicht reduziert  
 (S., L., *B.* 49, 798). Gibt beim Erwärmen mit Ameisensäure Elemen (Ergw. Bd. V, S. 225)  
 (S., L., *B.* 49, 796).

3. Cadinol  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$ . Struktur des Kohlenstoff-  
 skeletts s. nebenstehende Formel. V. Im Galbanumöl (aus Penceda-  
 num-Arten) (SEMMLER, JONAS, *B.* 47, 2073). — Kp<sub>15</sub>: 155–165°.  
 D<sup>20</sup>: 0,9720. n<sub>D</sub>: 1,5070. α<sub>D</sub>: +22°. — Beim Erhitzen mit wasser-  
 abspaltenden Mitteln entsteht linksdrehendes Cadinen.



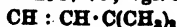
Acetat  $C_{17}H_{32}O_2 = C_{15}H_{25} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Kp<sub>9</sub>: 160–170°; D<sup>19</sup>:  
 0,9916; n<sub>D</sub><sup>19</sup>: 1,4987; α<sub>D</sub><sup>19</sup>: +14° (SEMMLER, JONAS, *B.* 47, 2073).

4. 7-Oxy-10(?)-methyl-7-isopropyl-1-methylen-dekahydronaphthalin,  
 Eudesmol  $C_{15}H_{26}O =$   
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH_3$ . V. In den ätherischen

Ölen einiger Eucalyptus-Arten (BAKER, SMITH, vgl. SCHIMMEL & Co., Ber. April 1899, 21; Okt.  
 1904, 32; Okt. 1912, 60; SMITH, vgl. SCH. & Co., Ber. April 1900, 24; April 1901, 30). —  
 Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 84° (SEMMLER, RISSW, *B.* 46, 2304). Kp<sub>10</sub>: 156° (S., TOBIAS,  
*B.* 46, 2027); Kp<sub>9</sub>: 146–149° (S., R.). D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 0,9209; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,4830 (S., MAYER, *B.* 45, 1391).  
 Eudesmol ist nach SMITH opt.-inakt.; nach SEMMLER, TOBIAS beträgt [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>: +31° 21' (in  
 Chloroform; p = 12). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln  
 (S.). — Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr in Äther Dihydroeudesmol  
 (S. 59) (S., T.), in Eisessig Tetrahydroeudesmen (Ergw. Bd. V, S. 57) (S., R.). Gibt mit  
 Chlorwasserstoff in Eisessig Eudesmen-bis-hydrochlorid (Ergw. Bd. V, S. 57) (S., T.).  
 Geht beim Kochen mit 90%iger Ameisensäure in Eudesmen (Ergw. Bd. V, S. 218) über  
 (S., T.). Einw. von Brom und von Salpetersäure auf Eudesmol: SMITH.

Acetat  $C_{17}H_{32}O_2 = C_{15}H_{25} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Kp<sub>11</sub>: 165–170°; D<sup>20</sup>: 0,9933; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4920;  
 [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +31° (SEMMLER, TOBIAS, *B.* 46, 2027).

<sup>1)</sup> Wird nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] von RUZICKA,  
 VAN VEEN (*A.* 476, 70; vgl. auch RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* 9, 841) als

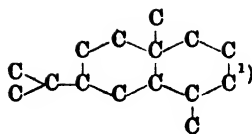


$(CH_3)_2C(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  formuliert.

<sup>2)</sup> Über die Konstitution des Cadinols vgl. nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzung-  
 werkes [1. I. 1920] RUZICKA, STOLL, *Helv.* 7, 94.

<sup>3)</sup> Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920]  
 RUZICKA, CAPATO, *A.* 453, 62.

5. *Selinenol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$ . Struktur des Kohlenstoffskeletts s. nebenstehende Formel. B. Aus Selinen-bis-hydrochlorid (Ergw. Bd. V, S. 57) durch Einw. von Kalkmilch bei 95° (SEMMLER, RISSE, B. 45, 3305). — Gelbes Öl.  $Kp_{10}$ : 155° bis 163°.  $D_{20}^{20}$ : 0,9627.  $n_D^{20}$ : 1,5090.  $\alpha_D^{20}$ : +52° 36'. — Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin Dihydroselinenol (S. 59).



6. *1.3-Dicyclopentyl-cyclopentanol* - (2)  $C_{15}H_{26}O =$   
 $H_2C-CH_2, H_2C-CH_2, H_2C-CH_2, H_2C-CH_2, H_2C-CH_2$ . B. Aus 1.3-Dicyclopentyl-cyclopentanon-(2)  
 $H_2C-CH_2-CH-CH(OH)-CH-CH_2-CH_2$  durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (WALLACH, A. 389, 183). — F: 68°.  $Kp_{100}$ : 210°. — Gibt beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  auf 150—200° 1.3-Dicyclopentyl-cyclopenten-(1).

7. *Alkohol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$  aus dem Blätteröl von *Cryptomeria japonica*. V. Im äther. Öl der Blätter von *Cryptomeria japonica* Don. (UCHIDA, Am. Soc. 38, 693). — Ist (wahrscheinlich durch beigemengtes Azulen) blau gefärbt. Erstarrt bei -10° nicht.  $Kp$ : 284—286°.  $D_{20}^{20}$ : 0,9623.  $n_D^{20}$ : 1,5048.  $[\alpha]_D^{20}$ : +16,76° (in Chloroform;  $p = 5$ ). — Gibt mit konz. Schwefelsäure in Eisessig eine grüne, in Blau umschlagende Färbung.

8. *Cryptomeriol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$ . V. Zu ca. 40% im äther. Öl des Holzes von *Cryptomeria japonica* Don.; wird aus dem Öl durch Umsetzen mit Kalium, Abdestillieren des Sesquiterpengemisches und Zersetzung des in Äther gelösten Rückstandes mit Wasser gewonnen (KIMURA, C. 1910 I, 276). — Fast farbloses Öl von angenehmem Geruch.  $Kp_{10}$ : 162—163°.  $D$ : 0,964.  $[\alpha]_D^{20}$ : -37° 5'. — Bildet mit Halogenwasserstoffsäuren flüssige Produkte. Geht bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure in ein schwach linksdrehendes, bei der Einw. von  $P_2O_5$  in ein rechtsdrehendes Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  (Ergw. Bd. V, S. 219) über. Liefert bei der Umsetzung mit Kalium, Behandlung der Kaliumverbindung mit  $CS_2$  und Spaltung der entstandenen Xanthogensäure mit überhitztem Wasserdampf Isocryptomeriol und ein flüssiges Isomeres (s. u.).

9. *Isocryptomeriol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$ . B. Aus Cryptomeriol durch Umsetzung mit Kalium, Behandlung der Kaliumverbindung mit  $CS_2$  und Spaltung der entstandenen Xanthogensäure mit überhitztem Wasserdampf, neben einem flüssigen Isomeren (KIMURA, C. 1910 I, 276). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 135—136°.

10. *Flüssiger Alkohol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$  aus *Cryptomeriol*. B. s. oben bei Cryptomeriol. — Goldgelbes Öl. Linksdrehend (KIMURA, C. 1910 I, 276).

11. *Cedrol, Cederncampher, Cypressencampher*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$  (S. 104). Stereoisomer mit Pseudocedrol (s. u.) (SEMMLER, MAYER, B. 45, 1389). — Rhombisch (BLASS, Z. Kr. 48, 35; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 764). F: 86° (WIENHAUS, B. 47, 329).  $D_{20}^{20}$ : 0,9496;  $n_D^{20}$ : 1,4824 (SE., M., B. 45, 1391).  $[\alpha]_D^{20}$ : +10° 5' (in Chloroform;  $c = 10$ ) (SCHIMMEL & Co., C. 1910 I, 1718). — Überführung in Cedren durch Erwärmen mit konz. Ameisensäure: SE., SPORNITZ, B. 45, 1554.

Chromsäureester  $C_{15}H_{26}O_4Cr = (C_{15}H_{25} \cdot O)_2CrO_2$ . B. Durch Einw. einer wäßr. Chromsäure-Lösung auf Cedrol in  $CCl_4$  (WIENHAUS, B. 47, 330). — Gelbrote Prismen (aus  $CCl_4$ ), Nadeln (aus Petroläther). Wird bei 100° dunkel; schmilzt bei 115° zu einer schwarzen Flüssigkeit.  $[\alpha]_{D_{11}}^{20}$ : +79,4° (in  $CCl_4$ ;  $c = 5$ ).

12. *Pseudocedrol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$ . Stereoisomer mit Cedrol (s. o.) (SEMMLER, MAYER, B. 45, 1389). — V. Im Cedernholzöl (von *Juniperus virginiana*) (SE., M., B. 45, 1384). — Schwach grünes, fast geruchloses Öl.  $Kp$ : 147—152°.  $D_{20}^{20}$ : 0,9964.  $n_D^{20}$ : 1,5131.  $\alpha_D^{20}$ : +21,5°. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 225—235° Dihydrocedren (Ergw. Bd. V, S. 92) und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Gibt bei Behandlung mit konz. Ameisensäure Cedren (Ergw. Bd. V, S. 220).

13. *Dihydrovetivenol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$ . B. Aus tricyclischem Vetivenol  $C_{15}H_{26}O$  durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin in Äther (SEMMLER, RISSE, SCHÖFFER, B. 45, 2350). —  $Kp_{17}$ : 176—179°.  $D_{20}^{20}$ : 1,0055.  $n_D^{20}$ : 1,5135.  $\alpha_D^{20}$ : +31°.

14. *Alkohol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$  aus dem ätherischen Öl von *Cymbopogon sennarensis*. V. Im äther. Öl von *Cymbopogon sennarensis* Chiov. (ROBERTS, Soc. 107, 1469). — Schwach harzartig riechende, zähe Flüssigkeit.  $Kp$ : 280—285°;  $Kp_{11}$ : 170—175°.  $D_{20}^{20}$ : 0,9644.  $\alpha_D^{20}$ : +10° 48'. — Beim Destillieren mit  $P_2O_5$  entsteht ein Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  (Ergw. Bd. V, S. 220, No. 29).

<sup>1)</sup> Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] RUZICKA, STOLL, *Helv.* 5, 926.

15. *Zingiberol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$ . V. Im Ingweröl (Brooks, *Am. Soc.* 38, 431). —  $Kp_{14,5}$ : 154—157°. — Gibt beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$ , der mit  $HCl$  in Eisessig Isozingiberen-bis-hydrochlorid (Ergw. Bd. V, S. 56) liefert. Liefert in Eisessig mit  $HCl$  Isozingiberen-bis-hydrochlorid, mit  $HBr$  Isozingiberen-bis-hydrobromid.

16. *Caryophyllenhydrat*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$  (S. 105).  $D_{20}^{25}$ : 0,9376;  $n_D^{25}$ : 1,4755 (SEMMLER, MAYER, B. 45, 1391).

17. *Alkohol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$ . B. Neben anderen Verbindungen durch Einw. von Kalkmilch bei ca. 90° auf  $\beta$ -Caryophyllen-bis-hydrochlorid (Ergw. Bd. V, S. 58) (SCHIMMEL & Co., C. 1910 II, 1758). — Cedernholzartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_3$ : 134—137°.  $D_4^{20}$ : 0,9677.  $n_D^{20}$ : 1,5030.  $a_D$ :  $-8^\circ 30'$  ( $l = 10$  cm). — Liefert beim Behandeln mit konz. Ameisensäure einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  (Ergw. Bd. V, S. 224, No. 37).

18. *Sesquicamphenol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$ . V. Im Campheröl<sup>1)</sup> (SEMMLER, ROSENBERG, B. 46, 770). — Mol.-Refr.: 68,39. — Liefert mit  $KHSO_4$  bei 180° einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  (Ergw. Bd. V, S. 224, No. 40).

19. *Guajol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$  (S. 105). V. Im Holze australischer Callitris-Arten (SMITH, C. 1912 II, 363). — Trigonal-pyramidal (BLASS, Z. Kr. 48, 38; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 763). F: 91° (SMITH; SEMMLER, MAYER, B. 45, 1391).  $Kp_3$ : 147—149°;  $D_4^{20}$ : 0,9074;  $n_D^{20}$ : 1,4716 (SE., M.). — Wird durch  $CrO_3$  ziemlich rasch oxydiert (WIENHAUS, B. 47, 330). Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in wäbr. Aceton eine Trioxyverbindung  $C_{15}H_{26}O_3$  (Syst. No. 576) (SE., M.). Durch Ozonisierung in Eisessig-Lösung und Spaltung des Ozonids erhält man eine Verbindung  $C_{14}H_{24}O_3$  (cedernartig riechende Flüssigkeit;  $Kp_3$ : 138—144°;  $D_4^{20}$ : 0,9972;  $n_D$ : 1,5276;  $a_D^{20}$ :  $+96^\circ$ ) und eine Verbindung  $C_{15}H_{24}O_3$  (grünliches Öl;  $Kp_3$ : 200—208°;  $D_4^{20}$ : 1,067;  $n_D^{20}$ : 1,5005; löslich in verd. Kalilauge) (SE., M.). Guajol gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin Tetrahydroguajen (Ergw. Bd. V, S. 58) (SE., RISSE, B. 46, 2305).

20. *Gonystylol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$  (S. 105). V. Im Kernholz von Pterocarpus santalinus L. und von Pt. indicus Willd. (BOORSMA, C. 1919 IV, 335).

21. *Alkohol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$  aus Nelkenstielöl. V. Im Nelkenstielöl (SEMMLER, MAYER, B. 45, 1392). —  $Kp_3$ : 138—148°.  $D_4^{20}$ : 0,9681.  $n_D$ : 1,5010.  $a_D$ :  $-17^\circ$ . — Liefert durch Umsetzung mit  $PCl_5$  und Behandlung des entstandenen Chlorids mit alkoh. Kalilauge einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  (Ergw. Bd. V, S. 224, No. 38).

22. *Alkohol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$  aus Eucalyptusöl (S. 106). Wird von SEMMLER, TOBIAS (B. 46, 2026) Globulol genannt.

23. *Ledol, Ledumcampher*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$  (S. 106).  $D_4^{20}$ : 0,9094;  $n_D^{20}$ : 1,4667 (SEMMLER, MAYER, B. 45, 1391).

Chromsäureester  $C_{30}H_{50}O_4Cr = (C_{15}H_{25} \cdot O)_2CrO_2$ . Weinrote Prismen. F: 92° (WIENHAUS, B. 47, 330).  $[\alpha]_{D71}^{20}$ :  $+30,0^\circ$  (in  $CCl_4$ ;  $c = 4$ ). Verwittert beim Aufbewahren.

24. *Patschulialkohol, Patschulicampher*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$  (S. 106). Kristallographisches: BLASS, Z. Kr. 48, 34.  $D_4^{20}$ : 0,9924;  $n_D^{20}$ : 1,5029 (SEMMLER, MAYER, B. 45, 1391). Die von TRAUBE (Z. Kr. 30, 402) festgestellte Linksdrehung der festen Substanz konnte BLASS nicht beobachten (vgl. a. DES CLOIZEAUX, C. r. 70, 1211; DE MONTGOLFIER, C. r. 84, 88). Piezoelektrizität der Krystalle: VAN DER VEEN, Z. Kr. 51, 561. — Liefert einen roten Chromsäureester (WIENHAUS, B. 47, 330).

25. *Alkohol*  $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{25} \cdot OH$  aus  $\alpha$ -Costen. B. Aus  $\alpha$ -Costen (Ergw. Bd. V, S. 225) durch Einw. von Eisessig und Schwefelsäure und Verseifung des entstandenen Acetats (SEMMLER, FELDSTEIN, B. 47, 2692). —  $Kp_{14,5}$ : 150—165°.  $D_4^{20}$ : 0,9491.  $n_D$ : 1,5001.  $a_D$ :  $+20^\circ$ .

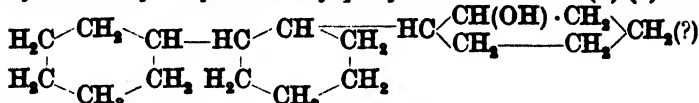
# 10. 1-Methyl-3-[ $\beta$ , $\zeta$ -dimethyl- $\alpha$ , $\zeta$ (oder $\alpha$ , $\epsilon$ )-heptadienyl]-cyclohexanol-(5)

$C_{16}H_{28}O = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot [CH_2]_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot HC \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{matrix} > CH_2$  oder

$(CH_3)_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot HC \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{matrix} > CH_2$ . B. Aus 1-Methyl-

3-[ $\beta$ , $\zeta$ -dimethyl- $\alpha$ , $\zeta$  (oder  $\alpha$ , $\epsilon$ )-heptadienyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (KNOVENAGEL, J. pr. [2] 97, 332). —  $Kp_{11}$ : 163—164°.  $D_4^{20}$ : 0,900—0,902.  $n_D^{20}$ : 1,4918—1,4920. — Addiert in Chloroform-Lösung 4 Atome Brom; das Reaktionsprodukt spaltet  $HBr$  ab.

<sup>1)</sup> Die Sesquiterpenalkohole des Campheröls sind nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [I. I. 1930] von RUZICKA, STOLL (*Helv.* 7, 260) eingehend untersucht worden.

11. 1-[2-Cyclohexyl-cyclohexyl]-cyclohexanol-(2) (?)  $C_{18}H_{22}O =$ 

B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Cyclohexanol mit KOH auf  $230^\circ$  im Einschlußrohr (GUEBET, *C. r.* 155, 1158). — Prismen (aus Alkohol). F:  $124^\circ$ .

4. Monooxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-6}O$ .

Zur Konstitution der Phenole im Hinblick auf die Desmotropie zwischen Enol- und Keto-Form vgl. z. B. K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* 398, 71.

Über die Bildung von Phenolen bei der Destillation von Steinkohle unter vermindertem Druck unterhalb  $550^\circ$  vgl. H. STRACHE und R. LANT, Kohlenchemie [Leipzig 1924], S. 381; vgl. ferner JONES, WHEELER, *Soc.* 105, 149, 2564; PICTET, BOUVIER, *B.* 46, 3346; *A. ch.* [9] 10, 322; P., LABOUCHÈRE, *A. ch.* [9] 10, 283; GLUUD, BREUER, *C.* 1919 IV, 913; GLUUD, *C.* 1919 IV, 915; der „Tieftemperatur-Teer“ enthält weniger Phenol und mehr höhere Homologen als der gewöhnliche Steinkohlenteer (J., W.; P., L.; G., B.). Phenole des Kokereiteeres: F. FISCHER, GRÖPPEL, *Z. ang. Ch.* 30, 76; des Torfteeres: BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, *Z. ang. Ch.* 27, 71. Gewinnung der Phenole aus Teerdestillaten durch Ausziehen mit wäßr. Alkohol: I. und S. MC DOUGALL, HOWLES, D. R. P. 272689; *C.* 1914 I, 1616; *Frdl.* 12, 153. Isolierung und Reindarstellung von Phenolen durch Überführung in die entsprechenden Phenoxycyessäuren und deren Zerlegung mit Kalilauge bei  $275^\circ$ : F. FISCHER, GLUUD, *C.* 1919 IV, 1052.

Antioxygene Wirkung: MOUREU, DUFRASSE, ROBIN, POUUNET, *C. r.* 170, 27; *A. ch.* [9] 15, 190.

Gehalt des Bluts an Phenolen: THEIS, BENEDICT, *J. biol. Chem.* 36, 99. Gehalt des Harns an freien und veresterten Phenolen: SIEGFRIED, ZIMMERMANN, *Bio. Z.* 34, 471; FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* 22, 309; DUBIN, *J. biol. Chem.* 26, 69. Gehalt der Faeces an Phenolen: FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* 26, 507. — Giftigkeit von Phenolen für Bakterien: COOPER, *Biochem. J.* 7, 175; HALLER, UNGERMANN, *C.* 1915 I, 325.

Über die Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden s. Ergw. Bd. I, S. 298; J. SCHEIBER, K. SÄNDIG, Die künstlichen Harze [Stuttgart 1929]; ferner z. B. BAKELITE G. m. b. H., D. R. P. 233395; *C.* 1911 I, 1267; AYLWORTH, D. R. P. 258250; *C.* 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 853; POLLAK, D. R. P. 263109; *C.* 1913 II, 834; *Frdl.* 11, 855; BECKMANN, DEHN, *C.* 1919 I, 440. Darstellung von wasserlöslichen Desinfektionsmitteln aus Phenolen: SCHÜLKE, MAYR, D. R. P. 276662; *C.* 1914 II, 448. Wirkung von Phenolen auf regenerierten Kautschuk: DUBOSC, *C.* 1919 IV, 784.

Farbenreaktion der Phenole mit  $\text{FeCl}_3$ : SUIDA, *H.* 85, 313. Phenole geben mit einer konz. Lösung von  $\text{TiO}_2$  in Salzsäure oder Schwefelsäure intensive Rotfärbungen (HAUSER, LEWITE, *B.* 45, 2480). Eine rote Färbung entsteht ferner mit Uranylsalzen in neutraler wäßr. oder alkoh. Lösung (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] 15, 681). Ein empfindliches Farbreagens auf Phenole erhält man durch Lösen von 100 g wolframsaurem Natrium, 20 g Phosphormolybdänsäure und 50 cm<sup>3</sup> 85%iger Phosphorsäure in 750 g Wasser, 2-stdg. Kochen und Verdünnen auf 1 l; vermischt man 1–2 cm<sup>3</sup> der Lösung eines Phenols mit 1–2 cm<sup>3</sup> Reagens-Lösung und fügt 3–10 cm<sup>3</sup> gesättigte Sodalösung hinzu, so tritt eine blaue Färbung auf (FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* 12, 240). Farbenreaktionen der Phenole mit Formaldehyd und Schwefelsäure: RHEIN, *Bio. Z.* 84, 250. — Identifizierung von Phenolen durch Überführung in ihre Phthaleine und Ausmessung des Absorptionsspektrums: GSELL, *Fr.* 55, 417; FORMÁNEK, KNOP, *Fr.* 56, 273. Nachweis von Phenolen in Form ihrer p-Nitro-benzyläther, die bei Einw. von p-Nitro-benzylbromid auf Alkaliphenolate in alkoh. Lösung bei Gegenwart von freiem Phenol entstehen: REID, *Am. Soc.* 39, 304. Nachweis von Phenol neben viel p-Kresol mit diazotierter Sulfanilsäure, die in Sodalösung mit reinem p-Kresol eine bräunlich rote, mit phenolhaltigem p-Kresol eine gelbe Färbung erzeugt: RHEIN, *Bio. Z.* 87, 123.

S. 108, Z. 22 v. u. statt „Raprade“ lies „Laprade“.

Colorimetrische Bestimmung der Phenole mit Hilfe des MILLONschen Reagens: BACH, *Fr.* 50, 736; mit Hilfe von Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure (s. oben): FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* 22, 307. Bestimmung durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$ : HETFER, *Fr.* 50, 361; 51, 425. Quantitative Bestimmung durch Überführung in die Carbomethoxy- oder Carboxyverbindungen und Wägung des bei der Verseifung mit Pyridin abgespaltenen Kohlendi oxyds: DANIEL, NIERENSTEIN, *B.* 44, 701. Bestimmung der Phenole im Steinkohlenteer: VANDEVELDE, *C.* 1913 II, 460; F. FISCHER, GLUUD, Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle,

Bd. III [1919], S. 13; im Torfteer: BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, *Z. ang. Ch.* 27, 71. Bestimmung der Phenole im Harn: NEUBERG, HILDESHEIMER, *Bio. Z.* 26, 525; LIRCHT, MOOSER, *H.* 78, 365; HENSEL, *H.* 78, 374. Colorimetrische Bestimmung von Phenolen im Harn: FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* 22, 305; in Faeces: FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* 26, 507; im Blut: BÉNÉDICT, THEIS, *J. biol. Chem.* 36, 95. — Zwecks Bestimmung von Phenol und p-Kresol in Lösung nebeneinander versetzen SIEGFRIED, ZIMMERMANN (*Bio. Z.* 29, 385; 34, 462) die Lösung mit  $HBr + HBrO_3$  und  $HI$  unter solchen Bedingungen, daß einmal Tribromphenol und Tribrom-p-kresol, das andere Mal Tribromphenol und Dibrom-p-kresol entstehen; vgl. dazu DITZ, BARDACH, *Bio. Z.* 37, 272; 42, 347; S., Z., *Bio. Z.* 38, 434; 46, 219; 70, 124. Ist die Gesamtmenge der Phenole bekannt, so lassen sich Phenol und m-Kresol einerseits, o- und p-Kresol andererseits bestimmen, indem man das Gemisch mit Jod-Kaliumjodid-Lösung schüttelt, wobei sich Trijodphenol, Trijod-m-kresol, Dijod-o-kresol und Dijod-p-kresol bilden (REDMAN, WEITH, BROCK, *C.* 1913 II, 1825; vgl. PENCE, *C.* 1913 II, 1946). Bestimmung von Phenol neben Kresolen durch Ermittlung der Geschwindigkeit, mit der  $KMnO_4$  durch das Gemisch entfarbt wird: SKIRROW, *C.* 1918 I, 1198. Bestimmung von Phenol, o-, m- und p-Kresol nebeneinander durch Ermittlung des Gefrierpunktes des ursprünglichen Gemisches sowie des Gemisches, das mit einer bekannten Menge eines Bestandteils versetzt worden ist: DAWSON, MOUNTFORD, *Soc.* 113, 935.

Über die alkalilöslichen Phenole vgl. z. B. ADAMS, *Am. Soc.* 41, 247. — Zur Konstitution der Salze von Nitrophenolen vgl. z. B. HANTZSCH, VOIGT, *B.* 45, 102; WALJASCHKO, *Ж.* 45, 221; *C.* 1913 I, 2029; HEWITT, JOHNSON, POPE, *Soc.* 103, 1626. Nitrophenole geben mit Aceton und Kalilauge gelbe bis rotgelbe Farbenreaktionen (REITZENSTEIN, STAMM, *J. pr.* [2] 81, 173).

## 1. Oxybenzol, Phenol, Carbonsäure (Acidum carbolicum) $C_6H_5O = C_6H_5 \cdot OH$ (S. 110).

### Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. In der Weidenrinde (POWARNIN, KRASSIN, POWARNIN, *Ж.* 45, 1800; *C.* 1914 I, 1510). — B. Steinkohlen-Tieftemperaturteer enthält 0,06% Phenol (F. FISCHER, BREUER, *C.* 1919 IV, 1070; GLUUD, BR., *C.* 1919 IV, 913; vgl. PRIET, *A. ch.* [9] 10, 284). Phenolgehalt von Ruhr-Kokereiteer 0,18%, von oberschlesischem Kokereiteer 0,41%, von Saar-Kokereiteer 0,59%, von Gasanstalts-Teer 0,89% (F. FISCHER, GRÖPPEL, *Z. ang. Ch.* 30, 76). Phenolgehalt von Torfkoks-Teer: BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, *Z. ang. Ch.* 27, 72. — Phenol entsteht in geringer Menge aus Acetylen und Wasserdampf in Gegenwart von Wasserstoff bei 500° bis 600° (R. MEYER, WESCHE, *B.* 50, 438; vgl. a. M., FRICKE, *B.* 47, 2773). Entgegen der Angabe von SCHRÖTER (*B.* 31, 2189; *A.* 808, 115, 132) erhält man nach den Angaben von BERTHELOT durch Einleiten von Acetylen in rauchende Schwefelsäure, Neutralisation mit Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Atzkali Phenol, allerdings nur in sehr geringen Mengen (SCHR., *A.* 418, 187). Phenol entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Glycerin mit  $KHSO_4$  und  $K_2SO_4$  (MOUREU, DUFFRAISSE, ROBIN, *C. r.* 169, 1070; *A. ch.* [9] 15, 187).

Phenol entsteht in geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von Toluol (in 2n-Schwefelsäure suspendiert) an Bleidioxid-Anoden (FICHTER, STOCKER, *B.* 47, 2016; F., *Z. El. Ch.* 19, 781). Aus Chlorbenzol beim Erhitzen mit 4 Mol 15—20%iger wäsr. Natronlauge auf 300°; Ausbeute 96% (K. H. MEYER, BERGIUS, *B.* 47, 3156). Phenol wird auch in guter Ausbeute erhalten beim Erhitzen von Chlorbenzol mit  $NaOH$  und Methanol auf 200—230° (Chemische Werke Iohendorf, D. R. P. 281175; *C.* 1915 I, 180; *Frdl.* 12, 155) oder mit  $Ca(OH)_2$ ,  $KI$  und Wasser oder mit  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $KI$  und Wasser im Kupferkessel auf 240° (BOHRINGER & Söhne, D. R. P. 283116; *C.* 1915 II, 1269; *Frdl.* 12, 159). Beim Überleiten von Cyclohexanol mit Wasserstoff über Nickel bei 350—360° (SABATIER, GAUDION, *C. r.* 168, 671). Durch Erhitzen von Anisol, Diphenyläther oder Phenylbenzyläther mit Organomagnesiumverbindungen auf 150—190° (SPÄTH, *M.* 35, 325; vgl. SIMONIS, REMMERT, *B.* 47, 270). Weitere Bildungen aus Phenyläthern s. bei diesen. Durch Erhitzen von 4-Chlor-phenol mit Lithium oder Calcium auf 217° bzw. 160° im Rohr und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (SPENKOR, PRICE, *Soc.* 97, 388). Aus 4-Brom-phenol oder 2,4,6-Tribrom-phenol beim Erwärmen mit Toluol und  $AlCl_3$  auf dem Wasserbad (KOHN, BUM, *M.* 33, 924). Aus Cyclohexanon beim Leiten mit Wasserstoff über Nickel bei 240—250° (SKITA, RITTER, *B.* 44, 673). Phenol entsteht neben den drei Dioxybenzolen beim Erwärmen von benzolsulfonsaurem Natrium mit  $H_2O$ , wenig  $FeSO_4$  und verd. Schwefelsäure (MANDEL, NEUBERG, *Bio. Z.* 71, 184). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von o-phenolsulfonsaurem Kalium auf 300° (OBERMILLER, *B.* 43, 1416). In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von p-Kresol in verd. Schwefelsäure an Bleidioxid-Anoden (FICHTER, STOCKER, *B.* 47, 2017; F., *Z. El. Ch.* 19, 782). Phenol entsteht neben anderen Produkten beim Leiten von Benzoesäure-Dampf



über  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei ca.  $550^\circ$  (SABATIER, MAILLET, *C. r.* 159, 220). In geringer Menge beim Leiten von Anilin mit Wasserdampf über Tonscherben bei  $650$ – $700^\circ$  (R. MEYER, WESCHE, *B.* 50, 440).

Phenol entsteht aus l-Tyrosin durch *Bacillus coli communis* (TSUDJI, *J. biol. Chem.* 38, 15); aus l-Tyrosin und p-Oxy-benzoesäure durch *Bacillus coli phenologenes* (RHEIN, *Bio. Z.* 84, 246, 259); aus l-Tyrosin, dl-Tyrosin, Glycyl-l-tyrosin, Pepton usw. durch *Bacillus coli phenologenes* (BERTHELOT, *C. r.* 164, 196). Über phenolzerzeugende Mikroorganismen vgl. DOBBWOTSKI, *C.* 1910 II, 1678. — Über biochemische Bildung von Phenol vgl. ferner A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch d. experim. Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 891. — Phenol findet sich im Hunde-Harn nach Fütterung mit p-Kresol (SIEGFRIED, ZIMMERMANN, *Bio. Z.* 46, 213).

Die Darst. von Phenol durch Verschmelzen von benzolsulfonsaurem Natrium mit NaOH erfolgt zweckmäßig unter Ausschluß von Luftsauerstoff; die Ausbeute wird dann fast quantitativ (BOSWELL, DICKSON, *Am. Soc.* 40, 1786). Zur Darstellung aus benzolsulfonsaurem Natrium vgl. a. PETERKIN, *C.* 1919 II, 583; HOBSON, *C.* 1919 II, 851; H. E. FRIEZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl. [Berlin 1924], S. 50. — Synthetisch aus benzolsulfonsaurem Natrium hergestelltes Phenol enthält häufig etwas Thiophenol, das durch Behandlung mit  $\text{HgCl}_2$  entfernt werden kann (CAPELLI, *G.* 48 II, 107).

#### Physikalische Eigenschaften.

Phenol erstarrt zur ersten (gewöhnlichen) Krystallform bei  $41^\circ$  (korr.) (DAWSON, MOUNTFORD, *Soc.* 118, 937; MASSE, LEROUX, *C. r.* 163, 362; *Bl.* [4] 21, 3; L., *C.* 1919 III, 992),  $40,5^\circ$  (FOX, BARKER, *C.* 1919 II, 896). Schmelzpunkte der ersten Krystallform bei Drucken von  $1 \text{ kg/cm}^2$  ( $40,87^\circ$ ) bis  $2000 \text{ kg/cm}^2$  ( $63,3^\circ$ ) und Schmelzpunkte der zweiten Krystallform bei Drucken von  $2000 \text{ kg/cm}^2$  bis  $12000 \text{ kg/cm}^2$ : BRIDGMAN, *Pr. Am. Acad.* 51 [1915/16], 111. Die zweite Krystallform des Phenols wandelt sich bei  $-39^\circ$  unter einem Druck von  $154 \text{ kg/cm}^2$ , bei  $+29^\circ$  unter einem Druck von  $1625 \text{ kg/cm}^2$  in die erste Krystallform um (TAMMANN, *Ph. Ch.* 75, 75); die zweite Form wandelt sich bei  $0,0^\circ$  unter einem Druck von  $1327 \text{ kg/cm}^2$  und bei  $60,0^\circ$  unter einem Druck von  $2039 \text{ kg/cm}^2$  in die erste Form um (Br.). Verhalten im unterkühlten Zustand: NASINI, BRESCIANI, *G.* 43 II, 310; OTHMER, *Z. anorg. Ch.* 91, 218.  $K_p$ :  $90,2^\circ$  (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 604; vgl. a. EISENLOHR, *B.* 44, 3207);  $K_p$ :  $182^\circ$  (korr.) (M., L.; L.),  $182,1^\circ$  (FOX, BARKER, *J. Soc. chem. Ind.* 37 [1918], 271 T). Siedepunkte zwischen  $400 \text{ mm}$  ( $159,7^\circ$ ) und  $850 \text{ mm}$  Druck ( $186,7^\circ$ ): F., B.; zwischen  $150 \text{ mm}$  ( $132,1^\circ$ ) und  $760 \text{ mm}$  Druck ( $182,1^\circ$ ): BECKMANN, LIESCHE, *Ph. Ch.* 89, 118. Kritische Temperatur:  $419,2^\circ$  (RADICE, zit. nach GUYE, MALLET, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] 13 [1902], 40 Anm.).

$D_4^{20}$ : 1,0710 (DAWSON, MOUNTFORD, *Soc.* 118, 937);  $D_4^{20}$ : 1,0627 (BIRON, NIKITIN, JACOBSON, *Ж.* 45, 2004; *C.* 1914 I, 1052);  $D_4^{20}$ : 1,0596 (EISENLOHR, *B.* 44, 3207);  $D_4^{20}$ : 1,0529;  $D_4^{20}$ : 1,0272;  $D_4^{20}$ : 1,0033 (JÄGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 126).  $D_4$  zwischen  $10^\circ$  (1,0835) und  $177^\circ$  (0,9315): BRAMLEY, *Soc.* 109, 29; zwischen  $55,6^\circ$  (1,0445) und  $99,0^\circ$  (1,0046): SCHEUER, *Ph. Ch.* 72, 553. Dichten des festen und flüssigen Phenols bei verschiedenen Temperaturen: FLINK, *Öf. Sv.* 1383, No. 5, S. 33. Dichte des flüssigen Phenols zwischen  $27^\circ$  und  $64^\circ$  und des festen Phenols zwischen  $5^\circ$  und  $19^\circ$ ; Volumenänderung beim Schmelzen: BLOCK, *Ph. Ch.* 78, 408. Volumenänderung beim Schmelzen und bei der gegenseitigen Umwandlung der beiden Krystallformen unter hohen Drucken: BRIDGMAN, *Pr. Am. Acad.* 51 [1915/16], 111. Dichte des Phenols zwischen  $50^\circ$  und  $120^\circ$  und zwischen 1 und  $3000 \text{ kg/cm}^2$  Druck: ESSEX, *Z. anorg. Ch.* 88, 201. — Viscosität bei  $25^\circ$ :  $0,085 \text{ g/cm sec}$  (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* 103, 141); bei  $30^\circ$ :  $0,070 \text{ g/cm sec}$  (TH., MUSSELL, *Du., Soc.* 103, 1116); bei  $45^\circ$ :  $0,0404 \text{ g/cm sec}$  (TH., *Soc.* 97, 2601); bei  $50^\circ$ :  $0,0337 \text{ g/cm sec}$  (D., H., TH.),  $0,032 \text{ g/cm sec}$  (TH., M., D.); zwischen  $55,6^\circ$  ( $0,02507$ ) und  $99,0^\circ$  ( $0,00799 \text{ g/cm sec}$ ): SCHEUER, *Ph. Ch.* 72, 553; zwischen  $10^\circ$  ( $0,2010$ ) und  $177^\circ$  ( $0,00490 \text{ g/cm sec}$ ): BRAMLEY, *Soc.* 109, 29; zwischen  $35^\circ$  und  $90^\circ$ : BINGHAM, WHITE, *Am. Soc.* 33, 1268; vgl. a. D., STEEVENS, *C.* 1913 I, 340. Fließdruck bei  $15$ – $20^\circ$ : KURNAKOW, SHERMITSCHUSCHNY, *Ж.* 45, 1034; *C.* 1913 II, 1725. — Oberflächenspannung bei  $0^\circ$ :  $41,7$ ; bei  $35^\circ$ :  $38,0 \text{ dyn/cm}$  (MORGAN, SCARLETT, *Am. Soc.* 39, 2279); zwischen  $35^\circ$  ( $38,1$ ) und  $45^\circ$  ( $37,0 \text{ dyn/cm}$ ): MORGAN, EVANS, *Am. Soc.* 39, 2153; zwischen  $23^\circ$  ( $39,2$ ) und  $63^\circ$  ( $34,8 \text{ dyn/cm}$ ): M., EGLOFF, *Am. Soc.* 38, 846; zwischen  $49^\circ$  ( $36,5$ ) und  $100^\circ$  ( $31,1 \text{ dyn/cm}$ ): WORLEY, *Soc.* 105, 267; zwischen  $41,2^\circ$  ( $37,0$ ) und  $180,5^\circ$  ( $21,8 \text{ dyn/cm}$ ): JÄGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 126. — Ebullioskopische Konstante:  $3,6$  (für 1 Mol in  $1000 \text{ g}$  Phenol); Abhängigkeit der ebullioskopischen Konstante vom Druck: BECKMANN, LIESCHE, *Ph. Ch.* 89, 119.

Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 409.  $n_D^{20}$ : 1,5409 (HOLLEMAN, RINKES, *C.* 1910 II, 304);  $n_D^{20}$ : 1,5369;  $n_D^{20}$ : 1,5425;  $n_D^{20}$ : 1,5558;  $n_D^{20}$ : 1,5684 (EISENLOHR, *B.* 44, 3207). Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, Mc CLELAND, *Soc.* 103, 1089; FOX, FORB, *Soc.* 103, 1264; WITTE, *C.* 1915 II, 223. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Lösungen s. S. 73.

*S. 113, Z. 13 v. u. statt „ $n_D^{20}$ : 1,0545;  $n_D^{20}$ : 1,53386“ lies „ $n_D^{20}$ : 1,53386;  $n_D^{20}$ : 1,55263“.*  
*S. 113, Z. 4 v. u. nach „Innere Reibung“ schalte ein „KULLGREN, Öf. Sv. 1896, 649“.*



## Phenol als Lösungsmittel und in Mischung.

**Kolloidchemisches Verhalten.** Adsorption von Phenoldampf an Kohle: GUSTAFSON, *Ph. Ch.* 91, 404. Adsorption von Phenol durch Kohle aus wäßr. Lösung: KRUYT, VAN DUIN, *C.* 1914 I, 1626; v. DUIN, *C.* 1916 I, 732; aus wäßriger und alkoholischer Lösung: G., *Ph. Ch.* 91, 401; *Z. El. Ch.* 21, 460; aus wäßr. Lösung bei Gegenwart von KCl: LACHS, MICHAELIS, *Z. El. Ch.* 17, 3. Adsorption von Phenol aus wäßr. Lösung durch Eiweißkörper: COOPER, *Biochem. J.* 6, 365; durch Hautpulver: HERZOG, ROSENBERG, *C.* 1910 II, 1788. Adsorption von Phenol durch Gerstensamen: BROWN, TINKER, *C.* 1918 II, 41; durch Bakterien: KÜSTER, ROTHAU, *C.* 1913 I, 1832. Einfluß von Phenol auf die Beständigkeit kolloider Lösungen: KR., v. D.; C., *Biochem. J.* 7, 177.

**Mechanische und thermische Eigenschaften.** Eine Lösung von Phenol in Wasser läßt sich nicht übersättigen (DAVIS, *Am. Soc.* 38, 1167). Kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: 68,4° bei 36,1 Gew.-% Phenol (ROTHMUND, *Ph. Ch.* 26, 452; vgl. a. DUBRISAY, TRIPIER, TOQUET, *C. r.* 187, 1036; Du., To., *Bl.* [4] 25, 354; SMITS, MAARSE, *C.* 1911 II, 1788). Änderung der kritischen Lösungstemperatur von Phenol in Wasser durch o- und p-Nitro-phenol: HOEFLAKE, *R.* 36, 47; durch Salze anorganischer und organischer Säuren: SCHRYVER, *C.* 1911 I, 1298. Beeinflussung der Löslichkeit von Phenol in Wasser durch HCl,  $H_2SO_4$ , NaCl,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Ba(OH)_2$  und  $Ca(OH)_2$ : D., Tr., To.; D., To. Löslichkeit von Phenol in wäßr. Natriumphenolat-Lösung: SIDGWICK, *C.* 1910 I, 1828. Lösungsvermögen wäßr. Phenol-Lösungen für MgO, CaO, SrO und BaO: LINDET, *Bl.* [4] 7, 435; L., BRASART, *C.* 1910 II, 175. Phenol ist oberhalb 45° mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in jedem Verhältnis mischbar (WEISHUT, *M.* 33, 1166). Löslichkeit in Trichloräthylen: GOWING-SOCPES, *C.* 1910 II, 412; 1914 I, 814; in Petroleum, Vaseline und Vaselineöl: PILCHER, *C.* 1914 I, 1883. Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Petroleum: HOLMES, *Soc.* 113, 271; zwischen Wasser einerseits und Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Pentachloräthan, Trichloräthylen und Tetrachloräthylen andererseits: HERZ, RATHMANN, *Z. El. Ch.* 19, 553; zwischen Wasser bzw. wäßr. Alkalichlorid-Lösungen und Benzol: PHILIP, BRAMLEY, *Soc.* 107, 380; Verteilung zwischen Wasser und Benzol und zwischen Wasser und Olivenöl und ihre Beeinflussung durch Äther und Alkohol: FÜHNER, *Ar. Ph.* 75, 63. Verteilung von  $H_2O_2$  zwischen Wasser und Phenol: WALTON, LEWIS, *Am. Soc.* 36, 636. Zustandsdiagramm des Systems Phenol-Wasser: gesättigte Lösungen von Phenol in Wasser und von Wasser in Phenol stehen mit festem Phenol unter Atmosphärendruck bei 1,7° im Gleichgewicht; festes Phenolhydrat ( $C_6H_5 \cdot OH + \frac{1}{2}H_2O$ ) steht mit diesen beiden Lösungen unter Atmosphärendruck bei 12,2° im Gleichgewicht (SMITS, MAARSE, *C.* 1911 II, 1788). Zustandsdiagramm des Systems Wasser-Phenol-Salzsäure bei 12°: SCHREINEMAKERS, VAN DER HORN VAN DEN BOS, *Ph. Ch.* 79, 551; des Systems Wasser-Phenol-Benzoesäure-Benzoesäurephenylester: VAN 'T HOFF, *C.* 1910 I, 83. Zustandsdiagramm der ternären Systeme von Phenol und Wasser mit LiOH, NaOH, KOH,  $Ca(OH)_2$ ,  $Sr(OH)_2$  und  $Ba(OH)_2$  bei 25°: VAN MEURS, *Ph. Ch.* 91, 316.

**Kryoskopisches Verhalten von Wasser in Phenol:** RÓZSA, *Z. El. Ch.* 17, 935; LEROUX, *C.* 1919 III, 992; von Phenol in Wasser: PEDDLE, TURNER, *Soc.* 99, 691; R. Beispiele für das kryoskopische Verhalten von Phenol in organischen Lösungsmitteln: BECKMANN, MAXIM, *Ph. Ch.* 89, 413; BRUNI, AMADORI, *G.* 40 II, 6; BÖSEKEN, BENEDICTUS, *R.* 37, 129; MASCARELLI, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] 19 II, 413; *G.* 42 I, 111; TURNER, ENGLISH, *Soc.* 105, 1795; BÖSEKEN, VAN DER EERDEN, *R.* 33, 305; JONA, *G.* 47 II, 92. Kryoskopisches Verhalten von Phenol-Wasser-Gemischen in Benzol: RÓZSA, *Z. El. Ch.* 17, 935; von Phenol-NaOH-Gemischen in Wasser: CORNEC, *A. ch.* [8] 29, 499; von Gemischen aus Phenol mit  $C_6H_5I$ , Alkohol, Essigsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin in Benzol und von Phenol-Jod-Gemischen in  $CHBr_3$ : T., E.; von Gemischen aus Phenol mit Pyridin in Benzol: SKIRROW, BINMORE, *Am. Soc.* 40, 1434, 1438. Kryoskopisches Verhalten einiger organischer Salze in Phenol: TURNER, POLLARD, *Soc.* 105, 1767; HARTUNG, *Ph. Ch.* 77, 82. Thermische Analyse der binären Systeme mit Wasser,  $H_2SO_4$ ,  $SbCl_3$  und  $SbBr_3$  s. S. 77 bei den additionellen Verbindungen. Thermische Analyse der binären Systeme mit Äthylenbromid (Eutektikum bei -1,7° und 37 Mol.-% Phenol), Benzol (Eutektikum bei -4,4° und 35 Mol.-% Phenol) und Nitrobenzol (Eutektikum bei -16,6° und 43 Mol.-% Phenol): DAHME, *Ann. Physique* [N. F.] 54, 502; mit Benzol (Eutektikum bei -5,4° und 37 Mol.-% Phenol): HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* 39, 1947; vgl. a. TSALKALOTOS, GUYE, *J. Chim. phys.* 8, 343; mit Naphthalin (Eutektikum bei 28,7° und 84 Mol.-% Phenol): H., Sk., *Am. Soc.* 39, 1958. Thermische Analyse der binären Systeme mit o-, m- und p-Kresol: DAWSON, MOUNTFORD, *Soc.* 113, 925; FOX, BARKER, *C.* 1919 II, 896; mit Triphenylcarbinol: KREMAN, WLK, *M.* 40, 238; mit Aceton s. S. 78; mit Campher: WOOD, SCOTT, *Soc.* 97, 1573; KREMAN, WISCHO, PAUL, *M.* 36, 915; mit Benzophenon: KR., ZIEHNER, *M.* 39, 806; mit Benzhydrol, m-Nitro-benzaldehyd und p-Oxy-benzaldehyd: SCHMIDLEN, LANG, *B.* 45, 905; mit Acetamid s. S. 78. Thermische Analyse des ternären Systems mit Alkohol und Acetamid: KREMAN, WENNING, *M.* 38, 487; der binären Systeme mit Chloressigsäure: KENDALL, *Am. Soc.* 38, 1321; mit Trichloressigsäure

s. S. 78; mit Benzamid: KREMANN, WENZING, *M.* **38**, 498; mit Diacetyl-d-weinsäure-diäthylester (Eutektikum bei  $-24,15^{\circ}$  und 28,8 Mol.-% Tartrat): SCHEUER, *Ph. Ch.* **72**, 603. Thermische Analyse der Systeme mit Methylharnstoff (es bildet sich anscheinend eine äquimolare Verbindung, die mit Phenol ein Eutektikum bei  $-7^{\circ}$  und 77 Gew.-% Phenol liefert) und N,N-Dimethyl-harnstoff (es bildet sich anscheinend eine äquimolare Verbindung, die mit Phenol ein Eutektikum bei  $+9^{\circ}$  und 84 Gew.-% Phenol liefert): KE., *M.* **31**, 847, 844; thermische Analyse des Systems mit N,N'-Dimethyl-harnstoff s. S. 78. Thermische Analyse des Systems mit Anilin: WOANO, *Ж.* **48**, 80; *C.* **1922** III, 1377; thermische Analyse der binären Systeme mit Dimethylanilin, Methyl-diphenylamin, Pyridin und Chinolin: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 472; mit o-, m- und p-Phenylendiamin: KREMANN, PETRITSCHER, *M.* **38**, 418; mit Phenylhydrazin: CIUSA, BERNARDI, *G.* **40** II, 159; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, *G.* **43** II, 717; mit  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-pyryon: KENDALL, *Am. Soc.* **38**, 1235; mit Pyridin: HATCHEL, SKIRROW, *Am. Soc.* **39**, 1946; mit Antipyrin: KE., HAAS, *M.* **40**, 157. — Ebullioskopisches Verhalten von Phenol in  $\text{CCl}_4$ : BECKMANN, MAXIM, *Ph. Ch.* **89**, 412. Siedepunkte der binären Systeme aus Phenol mit o-, m- und p-Kresol: FOX, BARKER, *C.* **1919** II, 896. Dampfdruck der Gemische mit Wasser bei der kritischen Lösungstemperatur: SCHTSCHUKAREW, *Ph. Ch.* **71**, 101.

Dichte der Gemische mit Wasser bei der kritischen Lösungstemperatur: SCHTSCHUKAREW, *Ph. Ch.* **71**, 97. Dichte der Gemische mit Chloroform, Toluol und Alkohol: TYRER, *Soc.* **99**, 872; mit Benzol: MICHAUD, BALLOUL, *Ann. Physique* [9] **11**, 315; mit Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Aceton, Anilin und anderen Basen: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 17; mit Aceton, Anilin und o-Toluidin: BIRON, NIKITIN, JACOBSON, *Ж.* **45**, 2004; *C.* **1914** I, 1052; mit Diacetyl-d-weinsäure-diäthylester: SCHEUER, *Ph. Ch.* **72**, 556; mit Anilin, Diphenylamin, p-Toluidin,  $\alpha$ -Naphthylamin und Phenylhydrazin: THOLE, MUSSELL, DUNSTAN, *Soc.* **103**, 1115. Viskosität einiger Gemische mit Wasser: BINGHAM, WHITE, *Am. Soc.* **33**, 1269; FAUST, TAMMANN, *Ph. Ch.* **71**, 53; mit Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Aceton, Anilin und anderen Basen: BR., *Soc.* **109**, 17; mit Diacetyl-d-weinsäure-diäthylester: SCHEUER; mit Anilin, Diphenylamin, p-Toluidin,  $\alpha$ -Naphthylamin und Phenylhydrazin: TH., M., D. — Geschwindigkeit der Diffusion in Wasser: PADOA, CORSINI, *R. A. L.* [5] **24** II, 465; in Methanol: THOVERT, *C. r.* **150**, 270; in Wasser, Chloroform, Benzol, Methanol, Äthylalkohol, Isoamylalkohol, Äther, wäBr. Glycerin,  $\text{CS}_2$ , Terpentinöl, Alkohol-Äther- und Alkohol-Benzol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen: THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 408. — Oberflächenspannung wäBr. Phenol-Lösungen: WORLEY, *Soc.* **105**, 267; MORGAN, EGLOFF, *Am. Soc.* **38**, 849; M., EVANS, *Am. Soc.* **39**, 2155; KRUYT, VAN DUN, *C.* **1914** I, 1626; BERCELLER, *Bio. Z.* **66**, 177, 204; *84*, 77; FÜHNER, *Ar. Ph.* **75**, 61; Oberflächenspannung der Gemische mit Wasser bei der kritischen Lösungstemperatur: SCHTSCHUKAREW, *Ph. Ch.* **71**, 97. Beeinflussung der Oberflächenspannung wäBr. Phenol-Lösungen durch verschiedene Salze: B., *Bio. Z.* **66**, 177; durch Methanol, Alkohol, Propylalkohol und Isoamylalkohol: B., HETÉNYI, *Bio. Z.* **84**, 123; B., *C.* **1918** II, 500; durch Äther, Amylenhydrat, Aceton und Urethan: F.; durch Blutserum und Eiweißkörper: B., *Bio. Z.* **66**, 192. Oberflächenspannung von Gemischen mit Aceton und Alkohol: MORGAN, SCARLETT, *Am. Soc.* **39**, 2279; mit Benzol: M., SC.; PADOA, MATTEUCCI, *R. A. L.* [5] **23** II, 594. Änderung der Grenzflächenspannung einer wäBr. Phenollösung gegen eine Lösung von Stearinsäure in Benzol bei steigendem Zusatz von Natronlauge: DUBREISAY, *Bl.* [4] **15**, 445. Über das „Tanzen“ von Phenol auf der Wasser-Oberfläche vgl. GEPPERT, *C.* **1919** I, 684. — Wärmetönung beim Lösen von Phenol in Wasser und verd. Alkohol und spezif. Wärme der entstehenden Lösungen: DE KOLOSOWSKI, *Ж.* **45**, 813, 824; *C.* **1913** II, 736.

**Optische und elektrische Eigenschaften.** Absorptionsspektrum in Alkohol, Chloroform und Petroläther: LEY, *C.* **1919** I, 947; in Alkohol und alkoh. Salzsäure: WALJASCHKO, *Ж.* **42**, 764, 795; *C.* **1910** II, 1751; in Wasser, wäBr. Natronlauge, Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: WA., *Ж.* **45**, 223; *C.* **1913** I, 2029; vgl. a. GIBBS, PRATT, *C.* **1913** II, 1045. Absorptionsspektrum von Phenol und seinem Natriumsalz in wäBr. Lösung: WRIGHT, *Soc.* **103**, 531; **105**, 674. Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] **98**, 76; eines Gemisches mit 1 Mol Benzaldehyd in Alkohol: WA., *Ж.* **42**, 758, 792; *C.* **1910** II, 1751; eines Gemisches mit Chinon und Chloroform: HANTZSCH, *B.* **49**, 522; eines Gemisches mit 1 Mol Salicylsäure in Alkohol: L., *C.* **1919** I, 947. Fluoreszenzspektrum in Alkohol oder Äther: DICKSON, *C.* **1912** I, 27; in Alkohol, alkoh. Salzsäure und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 39. Phosphoreszenzspektrum in Alkohol bei der Temperatur der flüssigen Luft: DE KOWALSKI, DE DZIERZICKI, *C. r.* **151**, 945. — Dielektr.-Konst. von Gemischen mit Benzol: MICHAUD, BALLOUL, *Ann. Physique* [9] **11**, 315. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: CALCAGNI, *G.* **44** II, 454; KENDALL, *Am. Soc.* **39**, 17; in wäBr. Borsäure-Lösung: BÖESEKEN, VAN ROSSEM, *R.* **30**, 402; BÖ., *B.* **46**, 2616. Potentialdifferenz an der Grenzfläche gegen wäBr. Lösungen anorganischer und organischer Salze: BEUTNER, *Ph. Ch.* **87**, 405; *Z. El. Ch.* **19**, 470; *Am. Soc.*

35, 348. Einfluß von Phenol auf das Potential einer Quecksilberoxyd-Elektrode: KOLTHOFF, *C.* 1918 I, 1183. Depolarisierende Wirkung von Phenol bei elektrolytischer Chlor-Entwicklung an einer Platin-Anode: VAN NAME, MARYOTT, *C.* 1918 I, 1106. Elektromotorische Kraft der Filtration von KCl-Wasser-Phenol-Gemischen: GRUMBACH, *A. ch.* [8] 24, 463; von KCl- und  $BaCl_2$ -Wasser-Phenol-Gemischen: KRYTT, *C.* 1918 II, 242. Zerstäubungs-Elektrizität von Phenol enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] 40, 238; 51, 537. Elektrische Doppelbrechung benzolischer Lösungen von Phenol: LIPPMAHN, *Z. El. Ch.* 17, 15.

**Dissoziationskonstante und Salzbildungsvermögen.** Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  in Wasser (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) bei 25°:  $0,33 \times 10^{-10}$  (CALCAGNI, *G.* 44 II, 454),  $1,1 \times 10^{-10}$  (KENDALL, *Am. Soc.* 39, 17); bei 17°:  $0,58 \times 10^{-10}$  (potentiometrisch bestimmt) (MICHAELIS, RONA, *Bio. Z.* 49, 240); bei 10°:  $0,56 \times 10^{-10}$ , bei 15°:  $0,66 \times 10^{-10}$ , bei 25°:  $0,97 \times 10^{-10}$ , bei 40°:  $1,51 \times 10^{-10}$ , bei 50°:  $2,05 \times 10^{-10}$  (aus der Leitfähigkeit des Ammoniumsalzes berechnet) (LUNDÉN, *Ph. Ch.* 70, 251); bei 25°:  $1,15 \times 10^{-10}$  (aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Gegenwart von Natriumphenolat ermittelt) (BOYD, *Soc.* 107, 1540); zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten vgl. a. BUCH, *Ph. Ch.* 70, 82. Dissoziationskonstante in wäßr. Alkohol: EULER, BLONDAHL, *C.* 1914 I, 1141. Über das Salzbildungsvermögen von Phenol vgl. die physikalischen Eigenschaften von Gemischen aus Phenol und Basen (S. 72), sowie die Eigenschaften der Phenol-Salze (S. 78).

**Reaktionsgeschwindigkeiten** in Gegenwart von Phenol: MATHEWS, WEEKS, *Am. Soc.* 39, 645 (photochemische Oxydation von Natriumsulfit-Lösungen); FISCHER, BRIEGER, *Ph. Ch.* 80, 440 ( $H_2O_2$ -Zersetzung durch basische Ferrichloride); CALCAGNI, *G.* 44 II, 451 (Zersetzung von Diazoessigester); MOUREU, DUFRAISSE, ROBIN, POGNET, *C. r.* 170, 26; *A. ch.* [9] 15, 190 (Polymerisation von Acrolein); WATERMAN, *C.* 1918 I, 706 (Zersetzung der Hexosen in alkal. Lösung); v. HEMMELMAYR, *M.* 36, 302 (Zersetzung von 2,4-Dioxy-benzoesäure)

#### Chemisches Verhalten.

Phenol wird in wäßr. Lösung beim Schütteln mit Palladiumschwarz unter Bildung einer braunen amorphen Substanz dehydriert (WIELAND, *B.* 46, 3334). Liefert beim Leiten über  $ThO_2$  bei 390—410° Diphenyläther, bei 475° außerdem Diphenylenoxyd (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 493; vgl. a. S., *M.*, *C. r.* 150, 1220; *M.*, *Ch. Z.* 35, 486).

Zur Oxydation von Phenol an der Luft (GIBBS, *C.* 1909 I, 1092; II, 597) vgl. a. G., *Am. Soc.* 34, 1192. Beim Erhitzen von Natriumphenolat mit NaOH auf ca. 330° bei Anwesenheit von Sauerstoff wird Wasserstoff entwickelt (BOSWELL, DICKSON, *Am. Soc.* 40, 1786<sup>1</sup>). Phenol liefert bei der Oxydation durch einen schwachen Strom ( $0,0025 \text{ Amp./cm}^2$ ) in verdünnter schwefelsaurer Lösung an einer Bleianode bei 10—12° neben harzartigen Kondensationsprodukten und in Wasser leicht löslichen Zerfallsprodukten Hydrochinon, Chinon, Brenzcatechin, Brenzcatechinmonophenyläther, p,p-Diphenol und o,p-Diphenol (FICHTER, BRUNNER, *Bl.* [4] 19, 285; vgl. a. F., STOCKER, *B.* 47, 2014; F., ACKERMANN, *Helv.* 2, 592). Bei der elektrolytischen Oxydation in dauernd neutraler  $K_2SO_4$ -Lösung an Bleianoden erhält man Hydrochinon und Hydrochinonschwefelsäure, jedoch nicht Schwefelsäuremonophenylester, den DRECHSEL (*J. pr.* [2] 39, 235) bei Vornahme der Elektrolyse in  $MgSO_4$ -Lösung gefunden haben will (F., Str., *B.* 47, 2011, 2015). Phenol liefert mit 1 Mol 30%iger  $H_2O_2$  in Eisessig bei Zimmertemperatur Hydrochinon und wenig Brenzcatechin und Chinon (HENDERSON, BOYD, *Soc.* 97, 1660, 1666). Phenol wird durch heiße  $KMnO_4$ -Lösung quantitativ oxydiert (HETFER, *Fr.* 50, 361). Geschwindigkeit der Oxydation durch  $KMnO_4$ : HINSHELWOOD, *Soc.* 115, 1197. Dehydrierung von Phenol durch Palladiumschwarz s. o.

Phenol gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 190—200° Cyclohexan, Cyclohexen, Benzol, Cyclohexanon und wenig Cyclohexanol (SKITA, RITTER, *B.* 44, 671). Über Hydrierung in Gegenwart von Nickeloxyd bei 180—250° und 30 Atm. Druck vgl. SENDRENS, ABOULENC, *Bl.* [4] 17, 17. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig bei Zimmertemperatur entstehen Cyclohexanol und Cyclohexan (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* 45, 1475). Bei der elektrochemischen Reduktion in 2n-Schwefelsäure an platinieren Platin Kathoden entsteht Cyclohexanol (FICHTER, STOCKER, *B.* 47, 2015).

Beim Einleiten von 1 Mol Chlor in Phenol bei Temperaturen zwischen 40° und 155° entstehen ca. 50% o- und 50% p-Chlor-phenol (HOLLEMAN, RINKES, *R.* 30, 86; *C.* 1910 II, 304). Einw. von Königswasser s. S. 75. Bei Einw. von 1 Mol Brom auf Phenol ohne Lösungsmittel entstehen bei 40—180° durchschnittlich 82% p-Brom-phenol und 18% o-Brom-phenol (H., R., *R.* 30, 74; *C.* 1910 II, 304). Phenol gibt mit Brom in Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) 2,4-Dibrom-phenol (POPE, WOOD, *Soc.* 101, 1824). Bei Einw. von 1 Mol Brom in  $CCl_4$  bei

<sup>1</sup>) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920]: LOCK, *B.* 61, 2238; LEMBERG, *B.* 62, 592.

30°, in CS<sub>2</sub> bei -30° bis +30° oder in Eisessig bei 15—60° entstehen ca. 90%, p- und 10%, o-Brom-phenol (H., R.; vgl. a. DIWIDDIE, KASTLE, *Am. Soc.* 46, 502). Phenol verbraucht bei der Brom-Titration in alkoh. Lösung 1 Mol Brom (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* 898, 73). Phenol liefert mit 1 Mol N-Brom-acetamid in Äther unter Kühlung p-Brom-phenol (WOHL, *B.* 52, 61). Bei Einw. einer Lösung von Jod in wäBr. KI-Lösung auf Phenol in konzentriertem wäBrigem Ammoniak entsteht quantitativ 2.4.6-Trijod-phenol (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 89, 441). Bei Einw. von Jod auf Phenol in einer Lösung von KI in Natronlauge entstehen mehr als 80% p-Jod-phenol neben Polyjodphenolen; o-Jod-phenol konnte nicht nachgewiesen werden (HOLLEMAN, RINKES, *C.* 1910 II, 304; *R.* 30, 96). Zur Konstitution der bei der Einw. von Jod auf alkalische Phenol-Lösung neben anderen Produkten entstehenden, als Tetrajod-diphenochinon aufgefaßten Verbindung vgl. den Artikel 2.4.6-Trijod-phenol (S. 112). Über Jodierung von Phenol in alkal. Lösung vgl. ferner KING, MC COMBIE, *Soc.* 108, 224; WOOLLETT, *Am. Soc.* 38, 2475; COFFMAN, *Soc.* 115, 1040.

Beim Leiten von Phenol mit H<sub>2</sub>S über ThO<sub>2</sub> und andere Oxyde bei ca. 450° entstehen geringe Mengen Thiophenol (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 150, 1220, 1570). Rauchende Schwefelsäure mit 20 bis 50% SO<sub>2</sub> liefert bei Wasserbadtemperatur Phenol-disulfonsäure-(2.4) und Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6) (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* 39, 193). Phenol gibt mit Amidosulfonsäure auf dem Wasserbad phenylschwefelsaures Ammonium; beim Erhitzen auf 150—160° entsteht p-phenolsulfonsaures Ammonium (HOFMANN, BIESALSKI, *B.* 45, 1395). Reaktion mit SeO<sub>2</sub> in konz. Schwefelsäure: Höchster Farbw., D. R. P. 299510; *C.* 1917 II, 509; *Frdl.* 13, 940. — Absolute HNO<sub>3</sub> wirkt auf Phenol in Äther erst nach Zusatz geringer Mengen NO<sub>2</sub> und nur, wenn Phenol im Überschuß vorhanden ist, nitrierend ein (KLEMENC, EKL, *M.* 39, 665); Geschwindigkeit der Nitrierung unter diesen Bedingungen zwischen 0° und 97°: KL., E., *M.* 39, 670. Über die stufenweise Nitrierung von Phenol nach Überführung in p-Phenolsulfonsäure vgl. MARQUEYROL, LORETTE, *Bl.* [4] 25, 370. — Phenol gibt beim Erwärmen mit Königswasser Chloranil neben Oxalsäure und 6-Chlor-2.4-dinitrophenol (KEMPF, MOHRKE, *B.* 47, 2620; D. R. P. 256034; *C.* 1913 I, 758; *Frdl.* 11, 193). Mit konz. Bromwasserstoffsäure und konz. Salpetersäure entstehen Bromanil und Oxalsäure (K., M.). Bei Einw. von Jod und konz. Salpetersäure entsteht 6-Jod-2.4-dinitrophenol neben anderen Produkten (K., M.). Beim Zusammenschmelzen von Phenol mit Arsensäure bei 155—160° erhält man 2-Oxy-phenylarsinsäure, 4-Oxy-phenylarsinsäure, Bis-[4-oxy-phenyl]-arsinsäure und [2-Oxy-phenyl]-[4(?)]-oxy-phenyl-arsinsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 41, 1446). Phenol liefert beim Erhitzen mit verd. Natronlauge geringe Mengen Diphenyläther (K. H. MEYER, BERGIUS, *B.* 47, 3158). Siedendes Phenol löst Aluminium unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Al(O·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (COOK, *Am. Soc.* 28, 608; vgl. a. GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9); über das Verhalten gegen Aluminium vgl. a. SELIGMAN, WILLIAMS, *C.* 1919 I, 536. Verhalten von Aluminiumphenolat beim Erhitzen s. S. 78.

Beim Erhitzen von Phenol mit Trimethyläthylen und etwas p-Toluolsulfonsäure im Einschlußrohr auf 100° entsteht 4-tert.-Amyl-phenol (WUYTS, *C.* 1912 II, 1006). Phenol gibt beim Kochen mit CCl<sub>4</sub> und 40%iger Kalilauge bei Gegenwart von Kupferpulver Salicylsäure und p-Oxy-benzoesäure im Verhältnis 1:1,4 (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* 1913 I, 1641; *Frdl.* 11, 208). Reaktionen zwischen Natriumphenolat und Alkyljodiden s. S. 78. Beim Erhitzen von Phenol mit Benzophenonchlorid entsteht 4.4'-Dioxy-tetraphenylmethan, wenn der entstehende Chlorwasserstoff nicht entfernt wird (GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* 37, 2577; vgl. a. ZINCKE, *A.* 363, 279); bei Zimmertemperatur entsteht unter sonst gleichen Bedingungen hauptsächlich 4-Oxy-triphenylcarbinol, neben kleinen Mengen 4.4'-Dioxy-tetraphenylmethan; in Benzol-Lösung bei 50° unter Entfernung des entstandenen Chlorwasserstoffs entsteht α,α-Diphenoxy-diphenylmethan (G., J.). Bei der Umsetzung mit ca. 1 Mol α-Dichlorhydrin und 2 Mol 30%iger Natronlauge erhält man γ-Phenoxy-α,β-propylenoxyd als Hauptprodukt, ferner γ-Chlor-β-oxy-α-phenoxy-propan, Glycerin-α,α'-diphenyläther und Bis-[β-oxy-γ-phenoxy-propyl]-äther(?) (FOURNEAU, *J. Pharm. Chim.* [7] 1, 58; *C.* 1910 I, 1134; POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 228205; *C.* 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173). Kondensation mit Methylpropyläther: HENDERSON, BOYD, *Soc.* 97, 1669. Phenol gibt beim Erhitzen mit Cyclohexanol und etwas p-Toluolsulfonsäure p-Cyclohexyl-phenol (W.). *S.* 123, Z. 20—22 v. u., den Satz: „Beim Erhitzen eines Gemisches . . . A. 194, 122““ ersetze durch: „Über Produkte, die bei gemeinsamer Oxydation von 2 Mol Kresol und 1 Mol Phenol entstehen, vgl. CABO, Z. 1866, 563; ZULKOWSKY, *B.* 10, 1201; A. 194, 122; M. 16, 352“.

Geschwindigkeit der Reaktion von Phenol mit Formaldehyd in Gegenwart von wechselnden Ammoniakmengen bei 65—90°: JABLONOWER, *Am. Soc.* 35, 813. Über die Kondensation von Phenol mit Formaldehyd vgl. ferner S. 69 und Ergw. Bd. I, S. 298. Phenol gibt mit Chloraceton und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad α,β-Tris-oxyphenylpropan (LIFFMANN, *B.* 45, 2490). Gibt mit Mesityloxyd bei Gegenwart von HCl 2.4.4-Trimethyl-2-[p-oxy-phenyl]-chroman (Syst. No. 2388) (DIANIN, *Ж.* 46, 1313; *C.* 1915 I, 1063). (Beim Kochen von Phenol mit Eisessig und ZnCl<sub>2</sub> erhält man p-Oxy-acetophenon (MICHAEL,

PALMER, *Am.* 7, 277), o-Oxy-acetophenon und Phenylacetat (PAULY, LOCKEMANN, *B.* 49, 30). Phenol liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bezw. Eisessig und konz. Schwefelsäure auf 130° bezw. 145° eine Verbindung  $C_{14}H_{14}O_3$  (?) (S. 79) (VASSALLO, *G.* 42 II, 240). Beim Erhitzen mit dem Kaliumsalz des Ölsäuredibromids in Gegenwart von  $K_2CO_3$  entsteht bei 105—108° die Verbindung  $C_{15}H_{14}O_3$  (S. 79) neben geringen Mengen einer Verbindung  $C_{20}H_{18}O_4$  (?) (S. 79); bei 140° entsteht die Verbindung  $C_{20}H_{18}O_4$  (S. 79) (CHONOWSKI, *Am. Soc.* 86, 1033). Phenol gibt mit Benzoylchlorid und  $AlCl_3$  bei allmählichem Erhitzen bis auf 75° ein Gemisch aus ungefähr gleichen Teilen 4-Oxy-benzophenon und Phenylbenzoat (HELLER, *B.* 46, 1498, 1502). Phenol gibt mit Oxalylchlorid in Äther bei Zimmertemperatur eine Verbindung vom Schmelzpunkt 56—57°, die bei Einw. von Anilin eine Verbindung vom Schmelzpunkt 136° liefert; Einw. von Oxalylchlorid auf Phenol bei Gegenwart von  $AlCl_3$ : STOLLÉ, *B.* 47, 1131. Phenol gibt bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit  $C_2H_5 \cdot MgI$  und  $CO_2$  in heißem Benzol oder Toluol Salicylsäure (ODDO, *G.* 41 I, 271). Geringe Mengen Salicylsäure entstehen beim Kochen von Phenol mit  $KHCO_3$  und Diphenylamin (v. HEMMELMAYR, *M.* 38, 89). Bleiphenolat liefert mit  $CS_2$  bei 100° Thiokohlensäure-O-O-diphenylester (Chem. Fabr. LADENBURG, D. R. P. 230827; *C.* 1911 I, 601; *Frdl.* 10, 1322). Phenol gibt beim Erwärmen mit Thiosalicylsäure in konz. Schwefelsäure x-Oxy-thioxanthon (DAVIS, SMILES, *Soc.* 97, 1297; CHRISTOPHER, *Sm.*, *Soc.* 99, 2050). Kondensiert sich mit p-Methoxy-mandelsäurenitril in Gegenwart von heißer 73%iger Schwefelsäure zu [4-Oxy-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-acetonitril, mit o-Methoxy-mandelsäurenitril zu [4-Oxy-phenyl]-[2-methoxy-phenyl]-acetamid und dem Lacton der [2-Oxy-phenyl]-[2-methoxy-phenyl]-essigsäure (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2598, 2615). Gibt mit Natriumacetessigester und  $P_2O_5$  in Toluol bei 110° 2-Methyl-chromon; analog verläuft die Reaktion mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigester und Natrium-benzoylacetessigester (PETSCHER, SIMONIS, *B.* 46, 2014; S., REMMERT, *B.* 47, 2232). Kaliumphenolat gibt bei der Destillation mit benzolsulfonsaurem Natrium Diphenyläther; analog entstehen mit den Salzen anderer organischer Sulfonsäuren die entsprechenden Phenyläryläther (NOLLAU, DANIELS, *Am. Soc.* 36, 1887). Aus äquimolekularen Mengen Phenol und Allylsenöl erhält man bei Zimmertemperatur, rascher bei 80°, geringe Mengen N-Allyl-thiocarbaminsäure-O-phenylester; analog reagiert Phenol mit Phenylsenöl (SCHNEIDER, WREDE, *B.* 47, 2038). Beim Erhitzen von Bleiphenolat mit Allylsenöl und Phenol auf 100—110° entsteht Allyliminokohlensäurediphenylester; analog verläuft die Reaktion mit Phenylsenöl (Chem. Fabr. LAD.). Verlauf der Reaktion mit 3 Mol Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung: HELLER, *J. pr.* [2] 81, 184. Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart geringer Mengen Natriumäthylat: BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123. (Beim Erhitzen von Phenol und Epichlorhydrin unter Druck auf 160° werden  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -phenyläther und etwas Phenylglycidäther gebildet); daneben entsteht Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -diphenyläther (FOURNEAU, *J. Pharm. Chim.* [7] 1, 58; *C.* 1910 I, 1134; POULEN FÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 228205; *C.* 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173); ähnlich verläuft die Reaktion zwischen Phenol und überschüssigem Epichlorhydrin beim Kochen (F.). Aus äquimolekularen Mengen Phenol und Epichlorhydrin erhält man bei Gegenwart von ca. 1 Mol 30%iger Natronlauge Phenylglycidäther (F.; v. F. R., F.; vgl. a. BÖSEKEN, *R.* 34, 102), bei Gegenwart von sehr wenig verd. Natronlauge  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -phenyläther als Hauptprodukt (BOYD, MARLE, *Soc.* 97, 1789).

#### Biochemisches Verhalten.

Phenol wird in 0,01—0,02%iger Lösung durch Kulturen eines dem *Bacillus Helvohus* Zimmermann ähnlichen Bakteriums quantitativ oxydiert (FOWLER, ARDERN, LOCKETT, *C.* 1911 I, 674).

Über die Giftwirkung von Phenol bei äußerer und innerer Applikation und sein Verhalten im Organismus vgl. ELLINGER bei A. HEFFTER, *Handbuch der experimentellen Pharmakologie* Bd. I [Berlin 1923], S. 896 ff.; H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, *Die experimentelle Pharmakologie* 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 577, 582, 590, 632; O. FÜRTH, *Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie*, Bd. II [Leipzig 1928], S. 124, 413; ferner z. B. FILIPPI, *C.* 1910 I, 1981; HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* 1911 I, 580; WILLBERG, *Bio. Z.* 48, 171. Über Gegenmittel bei Phenol-Vergiftungen s. ELLINGER, l. c. S. 911; MEYER, GOTTLIEB, l. c. S. 633; FÜRTH, l. c. S. 414. Hämolytische Wirkung von Phenol: FÜHRER, GREB, *Ar. Pth.* 69, 351; vgl. a. WALBUM, *C.* 1910 II, 1486.

Schädigende Wirkung von Phenol auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* 62, 341.

Desinfizierende Wirkung: ELLINGER, l. c. S. 893; MEYER, GOTTLIEB, l. c. S. 621, 632; COOPER, *Biochem. J.* 7, 175; LUMIÈRE, *C. r.* 163, 310; CARDOT, CARDOT, *C. r.* 165, 274; CHRISTIANSEN, *H.* 102, 296, 300; VERZÁR, *Bio. Z.* 91, 6; LEE, GILBERT, *J. phys. Chem.* 22, 360; FRIEDENTHAL, *Bio. Z.* 94, 64. Die Desinfektionskraft wird durch Säuren, besonders durch Oxalsäure, verstärkt (HALLER, *C.* 1910 I, 1039; EINCKE, *C.* 1911 II, 1160).

Über die fällende Wirkung von Phenol auf Lösungen von Eiweißstoffen vgl. ELLINGER, l. c. S. 892; COOPER, *Biochem. J.* 6, 362; 7, 175.

### Verwendung.

Darstellung harzartiger Produkte aus Phenol und Cellulose: MAUTHNER, D. R. P. 247 181; C. 1912 II, 74; *Frdl.* 10, 1056. Zur Darstellung von harzartigen Produkten aus Phenol und Formaldehyd vgl. *Ergw.* Bd. I, S. 298; ferner J. SCHEIBER, K. SÄNDIG, Die künstlichen Harze [Stuttgart 1929].

### Analytisches.

**Nachweis.** Das Maximum der Violettfärbung mit  $\text{FeCl}_3$  liegt in 0,5%iger Lösung bei einem Verhältnis von 3 Mol Phenol : 1 Mol  $\text{FeCl}_3$  (CLAASZ, *Ar.* 253, 365). Wie auch andere Verbindungen mit phenolischer Hydroxylgruppe gibt Phenol beim Erwärmen mit einer essigsauren Alkalinitrit- $\text{CuSO}_4$ -Lösung (4—5 Tropfen 10%iger  $\text{KNO}_3$ - oder  $\text{NaNO}_2$ -Lösung, 4—5 Tropfen 50%iger Essigsäure, 1 Tropfen 1%iger  $\text{CuSO}_4$ -Lösung; Reagens von JORISSEN) eine rötlichbraune Färbung (SHERMAN, GROSS, C. 1911 II, 1487; vgl. JORISSEN, *Bl. Acad. Belg.* [3] 3 [1882], 259), mit einer konz. Lösung von  $\text{TiO}_2$  in Salzsäure oder Schwefelsäure eine blutrote Färbung (HAUSER, LEWITE, B. 45, 2481), in methylalkoholischer Lösung mit Uranylнитrat eine rote Färbung (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] 15, 681; vgl. a. A., LAPRADE, *Bl.* [3] 33, 860). Zum Nachweis von Phenol mit Formaldehyd-Schwefelsäure nach POUGET (Bull. des Sciences Pharmacologiques 16, 143; C. 1909 I, 1508) vgl. a. MC CRAE, C. 1912 I, 95; RHEIN, *Bio. Z.* 84, 250. Die Grenze der Nachweisbarkeit von Phenol durch Bromwasser liegt bei etwa 1 : 50000 (WILKIE, *J. Soc. chem. Ind.* 30 [1911], 403; ANSELMINO, MANDKE, C. 1913 I, 1543). Durch die Bildung von 2.4.6-Trijod-phenol, das beim Behandeln einer Phenollösung mit Jod und Sodälösung und nachfolgenden Ansäuern als sehr wenig löslicher Niederschlag ausfällt, läßt sich Phenol noch in einer Verdünnung 1 : 125000 nachweisen (WILKIE, C. 1911 I, 1656). Nachweis als Phenyl-[p-nitro-benzyl]-äther (F: 91°; dargestellt durch Einw. von p-Nitro-benzylbromid auf Alkaliphenolat); REID, *Am. Soc.* 39, 306. Nachweis von Phenol durch Bestimmung des Absorptionsspektrums nach Überführung in Phenolphthalein: GSELL, *Fr.* 55, 419; vgl. FORMÁNEK, KNOR, *Fr.* 56, 283. Nachweis von Phenol neben p-Kresol: auf Zusatz von p-Diazobenzolsulfonsäure und Sodälösung zu einem Phenol-p-Kresol-Gemisch entsteht eine gelbe bis grüngelbe Färbung, die noch Mengen von 2—4% Phenol neben p-Kresol erkennen läßt (RH., *Bio. Z.* 87, 125).

**Prüfung auf Reinheit:** Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 526.

**Quantitative Bestimmung.** Colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von MILLON'schem Reagens: BACH, *Fr.* 50, 737. Zur quantitativen Bestimmung als Tribromphenolbrom vgl. AUTENRIETH, BEUTTEL, *Ar.* 248, 118. Modifikation des Verfahrens von KOPFESCHAAR (*Fr.* 15, 233, 244) und SEUBERT (*Ar.* 218, 326): Man bringt in eine 500 cm<sup>3</sup>-Stöpselflasche nacheinander 50 cm<sup>3</sup> Wasser, 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure (D: 1,2) und 15 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden (ca. 0,1 n) Phenollösung, versetzt dann unter Umschwenken mit soviel 0,1 n-Bromid-Bromat-Lösung (2,76 g  $\text{KBrO}_3$  und 15 g  $\text{KBr}$  im Liter), daß eine schwache Gelbfärbung bestehen bleibt und schüttelt während 1 Minute energisch; dann setzt man 0,5 cm<sup>3</sup> 20%ige  $\text{KJ}$ -Lösung zu, schüttelt abwärts 1 Min. und titriert mit 0,1 n-Thiosulfat-Lösung zurück (REDMAN, RHODES, C. 1913 I, 847; REDMAN, WEITH, BROCK, C. 1913 II, 87; vgl. a. OLIVIER, R. 29, 293; VERSFELD, C. 1915 II, 366). Vereinfachtes Verfahren von MESSINGER, VORTMANN (B. 23, 2753): Man mischt gleiche Volumina der zu untersuchenden verd. Phenollösung, 0,1 n-Jodlösung und 0,1 n-Sodälösung, säuert nach 5 Minuten mit Schwefelsäure an und titriert das überschüssige Jod zurück (WILKIE, C. 1911 I, 1655; vgl. a. REDMAN, WEITH, BROCK, *J. ind. eng. Chem.* 5, 832); die Bestimmung nach MESSINGER, VORTMANN wird durch Gegenwart von Pyridin nicht beeinflusst (HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* 39, 1940). — Phenol läßt sich mit heißer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung titrieren (HETPER, *Fr.* 50, 361).

Zur technischen Bestimmung von Phenol in roher Carbonsäure und Teerölen vgl. LUNGBERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. III [Berlin 1923], S. 265—271, 275; vgl. ferner WEISS, C. 1913 I, 565; W., DOWNS, C. 1918 I, 872; MASSE, LEROUX, C. r. 163, 362; *Bl.* [4] 21, 3; L., C. 1919 III, 992; FOX, BARKER, C. 1917 II, 831; 1919 II, 895; KNIGHT, LINCOLN, FORMÁNEK, FOLLETT, C. 1918 II, 404; PETRIE, C. 1919 IV, 584; Bestimmung geringer Mengen Phenol in Kresolen: FR. FISCHER, BREUER, C. 1919 IV, 1032.

Bestimmung von Phenol neben p-Kresol in Harn, Faeces und Blut s. S. 69. Bestimmung von Phenol, o-, m- und p-Kresol nebeneinander s. S. 69.

### Additionelle Verbindungen des Phenols.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (S. 136). Gibt ein Eutektikum mit Phenol bei 15,8° und mit Wasser bei -1° (SMITS, MAARSE, C. 1911 II, 1788). —  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 15,5° (KENDALL, CARPENTER, *Am. Soc.* 36, 2507, 2514). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + 2\text{SbCl}_5$ . Zerfließliche Tafeln. F: 37°. Bildet mit Phenol ein Eutektikum bei 5° und 52 Gew.-%  $\text{SbCl}_5$ , mit  $\text{SbCl}_3$  ein Eutektikum bei 36,5° und 83,7 Gew.-%  $\text{SbCl}_5$  (MENSCHUTKIN, *Ж.* 44, 1113; C. 1912 II, 1437). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + 2\text{SbBr}_3$ . F: 66,5°. Bildet mit Phenol ein Eutektikum bei



28,5° und 44,6 Gew.-%,  $SbBr_3$  (M.). —  $2 C_6H_5O + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln. F: 15° (SCHMIDLIN, LANG, B. 43, 2812). Bildet mit Phenol ein Eutektikum bei ca. 0°. —  $2 C_6H_5O + CH_3 \cdot CO \cdot K$ . Hygrokopische Tafeln. Wird durch Wasser zersetzt (WEINLAND, DENZEL, B. 47, 2993). —  $2 C_6H_5O + CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 40,8°. Bildet mit Acetamid ein Eutektikum bei 27° und 54 Gew.-% Phenol, mit Phenol bei 27,5° und 92 Gew.-% Phenol (KREMANN, WENZING, M. 38, 480). —  $C_6H_5O + COCl_2 \cdot CO \cdot H$ . Nadeln. F: 37,8° (KENDALL, Am. Soc. 38, 1314). Thermische Analyse des Systems Phenol-Trichloressigsäure: K. — Verbindungen von Phenol mit Oxalsäure.  $2 C_6H_5O + C_2H_2O_4$  (S. 136). Zur Konstitution vgl. FEIGL, KOBILJANSKY, B. 58, 1484. B. Durch Verrühren von 1 Mol wasserfreier Oxalsäure mit 2 Mol geschmolzenem Phenol (SCHÜLKE & MAYR, D. R. P. 226231; C. 1910 II, 1174; Frdl. 10, 1081; vgl. a. SCH. & M., D. R. P. 224812; C. 1910 II, 707). —  $C_6H_5O + C_2H_2O_4$ . Zur Konstitution und Zusammensetzung vgl. F., K. B. Man kristallisiert ein äquimolares (F., K.) Gemisch von Phenol und Oxalsäure aus Eisessig um (SCHMIDLIN, LANG, B. 45, 908). —  $2 C_6H_5O + CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . F: 14°. Gibt mit Phenol ein Eutektikum bei +5° und 81 Gew.-% Phenol, mit  $N \cdot N'$ -Dimethyl-harnstoff ein Eutektikum bei -3° und 47 Gew.-% Phenol (KREMANN, M. 31, 850).

#### Salze des Phenols, Phenolate.

Ammoniumphenolat.  $NH_3$ -Dampfdruck ammoniakalischer Ammoniumphenolat-Lösungen: BUCH, Ph. Ch. 70, 82. Leitfähigkeit in Wasser: LUNDEN, Ph. Ch. 70, 250; in wäbr. Alkohol: EULER, BLONDAHL, C. 1914 I, 1141. —  $LiO \cdot C_6H_5$ . Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 0°, 25° und 35°, mit und ohne Überschuss an Phenol: ROBERTSON, ACREE, J. phys. Chem. 19, 424. —  $LiO \cdot C_6H_5 + 2 H_2O$ . Löslichkeit in Wasser bei 25°: ca. 12,5 Gew.-% wasserfreies Salz (VAN MEURS, Ph. Ch. 91, 328). Zustandsdiagramm des Systems mit  $LiOH$ , Wasser und Phenol bei 25°: v. M. —  $NaO \cdot C_6H_5$ . Zustandsdiagramm des Systems mit  $NaOH$ , Wasser und Phenol bei 25°: v. M., Ph. Ch. 91, 316. Lösungsvermögen wäbr. Lösungen für in Wasser unlösliche Stoffe: NEUBERG, Bio. Z. 78, 125. Sehr leicht löslich in siedendem wasserfreiem Aceton (SEGALLER, Soc. 105, 114). Viscosität alkoh. Lösungen von Natriumphenolat und  $NaI$ -Natriumphenolat-Gemischen bei 25° und 35°: R., A. Absorptionsspektrum s. S. 73. Elektrische Leitfähigkeit in wäbr. Alkohol: HÄGGLUND, J. Chim. phys. 10, 227; C. 1911 II, 825; elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 0°, 25° und 35° mit und ohne Überschuss an Phenol, auch in Mischungen mit Natriumäthylat: ROBERTSON, ACREE, J. phys. Chem. 19, 419. Kinetik der Reaktion mit Alkyljodiden in Alkohol: SE., Soc. 103, 1154, 1421; 105, 109; R., A., Am. 49, 505; SHRODER, A., Soc. 105, 2586; in verschiedenen Alkoholen und Aceton: SE., Soc. 105, 112. —  $NaO \cdot C_6H_5 + 3 H_2O$ . 100 g gesättigte wäbr. Lösung enthalten bei 25° ca. 53 g wasserfreies Salz (v. M., Ph. Ch. 91, 323). —  $NaO \cdot C_6H_5 + 2 C_6H_5O$ . 100 g gesättigte wäbr. Lösung enthalten bei 25° ca. 80 g Salz (v. M.). —  $NaO \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Aceton) (SE., Soc. 105, 114). —  $KO \cdot C_6H_5$ . Zur Bildung vgl. JONES, COOK, Am. Soc. 38, 1537. Zustandsdiagramm des Systems mit  $KOH$ , Wasser und Phenol bei 25°: v. M. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 0°, 25° und 35° mit und ohne Überschuss an Phenol: R., A., J. phys. Chem. 19, 423. —  $KO \cdot C_6H_5 + 2 H_2O$ . 100 g gesättigte wäbr. Lösung enthalten bei 25° ca. 57 g wasserfreies Salz (v. M., Ph. Ch. 91, 326). —  $KO \cdot C_6H_5 + 3 C_6H_5O$ . 100 g gesättigter wäbr. Lösung enthalten bei 25° ca. 80 g Salz (v. M.). —  $IMg \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Aus Phenol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, Ж. 45, 865; C. 1914 I, 627). Zäh Masse. Bildungswärme: TSCH., Ж. 45, 1919; C. 1914 I, 1827. Wärmetönung bei der Bildung der Additionsverbindungen mit Phenol in Benzol: TSCH., Ж. 45, 865. —  $Ca(O \cdot C_6H_5)_2 + 2 H_2O$ . B. Man läßt Kalkmilch auf Phenol oder metallisches Calcium bezw. Calciumcarbid auf eine wäbr. Phenol-Lösung einwirken und dunstet die Lösung im Exsiccator ein (SEKLIWANOW, Ж. 45, 1535; C. 1914 I, 110). Nadeln und Prismen. 100 cm<sup>3</sup> gesättigter wäbr. Lösung enthalten bei 22,5° 27 g Dihydrat. Verliert über  $H_2SO_4$  und  $KOH$  kein Wasser. Benzol, Äther und Alkohol zersetzen die Verbindung unter Bildung von Phenol und  $Ca(OH)_2$ . Geht durch Erhitzen im Leuchtgasstrom auf 105—110° in die Verbindung  $C_6H_5 \cdot O \cdot Ca \cdot OH$  über. Aus wäbr. Lösungen kristallisiert beim Einkochen ein Phenolat mit 2,5  $H_2O$ , bei Zimmertemperatur ein Phenolat mit 3,5  $H_2O$ , bei ca. 0° kristallisieren Phenolate mit 4,5 und 5,5  $H_2O$ . Aus phenolhaltigen Lösungen kristallisieren folgende Phenolate:  $4 C_6H_5O + Ca(OH)_2$ , Nadeln;  $6 C_6H_5O + Ca(OH)_2$ , Kristalle. —  $Ca(O \cdot C_6H_5)_2 + 3 H_2O$ . Ist nach VAN MEURS (Ph. Ch. 91, 329) das einzige im System Phenol-Wasser- $Ca(OH)_2$  bei 25° auftretende Hydrat des Calciumphenolats. 100 g gesättigte wäbr. Lösung enthalten bei 25° 14,5 g wasserfreies Salz. —  $Sr(O \cdot C_6H_5)_2 + 4 H_2O$ . 100 g gesättigte wäbr. Lösung enthalten bei 25° ca. 33 g wasserfreies Salz (v. M., Ph. Ch. 91, 336). Zustandsdiagramm des Systems mit  $Sr(OH)_2$ , Wasser und Phenol bei 25°: v. M. —  $Ba(O \cdot C_6H_5)_2 + 4 H_2O$ . 100 g gesättigte wäbr. Lösung enthalten bei 25° ca. 23 g wasserfreies Salz (v. M., Ph. Ch. 91, 334). Zustandsdiagramm des Systems mit  $Ba(OH)_2$ , Wasser und Phenol bei 25°: v. M. —  $Al(O \cdot C_6H_5)_3$ . (Gibt bei der Destillation Diphenyläther, Phenol und Xanthen (G., T., Soc. 41, 7)), ferner Wasserstoff, Methan, Benzol (MÖHLAU, B. 49, 170),

9-Phenyl-xanthen und ein oberhalb 400° siedendes Öl (ein Diphenylxanthen?) (RUSZIG, *Z. ang. Ch.* 32, 38).

S. 137, Z. 26—23 v. u. *Der Passus über  $Ti(O \cdot C_6H_5)_4 + HCl$  ist zu ersetzen durch die Worte: „ $Ti(O \cdot C_6H_5)_4$  und  $Ti(O \cdot C_6H_5)_4 + HCl$  s. S. 183“.*

#### Umwandlungsprodukte des Phenols.

Verbindung  $C_{14}H_{14}O_3$  [=  $(HO \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CH_3$  (?)]. B. Durch Erhitzen von Phenol mit Acetanhydrid bzw. Eisessig und konz. Schwefelsäure auf 130° bzw. 145° (VASSALLO, *G.* 42 II, 240). — Blutrote amorphe Masse (aus Isoamylalkohol durch Benzol gefällt). F: 228—232°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Ligroin; sehr leicht löslich in Alkalien; wird aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Säuren gefällt. — Liefert mit Acetanhydrid ein Monoacetylderivat.

Monoacetylderivat  $C_{15}H_{16}O_4$  =  $C_{14}H_{15}O_3(CO \cdot CH_3)$ . Grüne amorphe Masse (aus Benzol + Ligroin). F: ca. 133° (V., *G.* 42 II, 243). Leicht löslich in Aceton und Benzol, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin, unlöslich in Petroläther. In Alkalien mit roter Farbe löslich; löslich in konzentrierten, sehr wenig löslich in verdünnten Säuren.

Verbindung  $C_{15}H_{18}O_3$  (=  $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ ?). B. Entsteht neben geringen Mengen der Verbindung  $C_{20}H_{24}O_6$  (?) (s. u.) bei der Einw. von Phenol auf das Kaliumsalz des Ölsäuredibromids bei 105—108° in Gegenwart von  $K_2CO_3$  (CHONOWSKI, *Am. Soc.* 36, 1033). — Weißes krystallines Pulver (aus Alkohol). F: 58—59°. Leicht löslich in Ligroin. — Gibt mit Brom die Verbindung  $C_{15}H_{21}O_3Br$ . —  $AgC_{15}H_{21}O_3$ . —  $Ba(C_{15}H_{21}O_3)_2$ .

Verbindung  $C_{20}H_{24}O_6$  (?). B. Siehe o. bei der Verbindung  $C_{15}H_{21}O_3$ . — Weißes krystallines Pulver. F: 96—97° (CH., *Am. Soc.* 36, 1034). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Verbindung  $C_{30}H_{40}O_6$  =  $(HO_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(O \cdot C_6H_5))_3$ ? B. Bei der Einw. von Phenol auf das Kaliumsalz des Ölsäuredibromids in Gegenwart von  $K_2CO_3$  bei 140° (CH., *Am. Soc.* 36, 1034). — Nadeln (aus Alkohol). F: 54—55°. — Gibt bei Einw. von Brom eine krystalline Verbindung  $C_{30}H_{40}O_6Br_3$  (?). —  $Ag_3C_{30}H_{40}O_6$ . —  $BaC_{30}H_{40}O_6$ .

#### Funktionelle Derivate des Phenols.

##### a) Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxyverbindungen.

Methoxybenzol, Methylphenyläther, Anisol  $C_6H_5O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 138). B. Kinetik der Bildung aus Natriumphenolat und Methyljodid in absol. Alkohol bei 25° und 35°: ROBERTSON, ACRE, *Am.* 49, 505. Anisol entsteht beim Leiten eines Gemisches aus dampfförmigem Methanol und Phenol über  $ThO_2$  bei 390—420° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 360; M., *Ch. Z.* 35, 485). Durch Destillation von Kaliumphenolat mit methansulfonsaurem Natrium (NOLLAU, DANIELS, *Am. Soc.* 36, 1890). — Zur Darst. aus Phenol und Dimethylsulfat in Gegenwart von Natronlauge vgl. Organic Syntheses 9 [New York 1929], S. 12.

E: —37,2° (TIMMERMANS, *C.* 1911 II, 1015). F: —37,3° (WROCZYNSKI, GUYE, *J. Chim. phys.* 8, 197). —37° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 129). —34° (MENSCHUTKIN, *JK.* 44, 1116; *C.* 1912 II, 1438).  $Kp_{760}$ : 153,8° (TL., *C.* 1910 II, 442);  $Kp_{10}$ : 74,9°;  $Kp_{10}$ : 42,8° (v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 245). D: zwischen —21° (1,029) und +151° (0,865): J.; D<sub>4</sub>: 1,01237 (TL., *C.* 1910 II, 442); D<sub>40</sub>: 0,9707 (THOLE, *Soc.* 97, 2601). Viscosität bei 45°: 0,00741 g/cm sec (TH.). Oberflächenspannung zwischen —21° (39,3 dyn/cm) und +151° (19,8 dyn/cm): J.; vgl. MORGAN, THOMSEN, *Am. Soc.* 33, 663; *Ph. Ch.* 78, 156.  $n_D^{20}$ : 1,5116;  $n_D^{25}$ : 1,5165;  $n_D^{30}$ : 1,5290 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 28, 214). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: WITTE, *C.* 1915 II, 223; PURVIS, MC CLELAND, *Soc.* 101, 1519; P., *Soc.* 107, 661; der Flüssigkeit: BALY, TRYHORN, *Soc.* 107, 1068; der Lösungen in Chloroform: P., MC CL., *Soc.* 101, 1518; P., *Soc.* 107, 661; in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 39; BALY, *Soc.* 101, 1479; WALJASCHKO, *JK.* 42, 764, 796; *C.* 1910 II, 1751; W., DRUSHININ, *JK.* 45, 2035, 2060; *C.* 1914 I, 1957; in Schwefelsäure: B., R. Fluoreszenzspektrum alkoh. Lösungen: L., v. E.; B., R. Dielektr.-Konst. bei 4°: 4,7; bei 23,4°: 4,3; bei 56°: 3,9 (WALDEN, *Ph. Ch.* 70, 576). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 67; LIFFMANN, *Z. El. Ch.* 17, 15. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] 19, 50. Magnetische Doppelbrechung: C., M., *A. ch.* [8] 28, 215. — Thermische Analyse der binären Systeme mit  $SbCl_3$  und  $SbBr_3$  s. bei Additionsverbindungen, S. 80. Thermische Analyse des Systems mit Benzylchlorid: WROCZYNSKI, GUYE, *J. Chim. phys.* 8, 197. Dichte und Viscosität der Gemische mit Methanol und Äthylalkohol: BAKER, *Soc.* 101, 1411; eines Gemisches mit Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* 97, 2601. Diffusionsgeschwindigkeit in Methanol: TROVERT, *Ann. Physique* [9] 2, 418. Absorptionsspektrum eines äquimolekularen Gemisches mit Pikrinsäure in Aceton:



FRANZEN, J. pr. [2] 98, 76. Elektrische Doppelbrechung von Anisol-Benzol-Gemischen: LIPPMANN, Z. El. Ch. 17, 15.

Anisol läßt sich in Gegenwart von Nickel bei 350—380° unter gewöhnlichem Druck nicht hydrieren, sondern setzt sich dabei unter Bildung von Phenol (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 11, 123). Liefert bei der Reduktion unter 100 Atm. Wasserstoffdruck in Gegenwart von NiO bei 240° Hexahydroanisol, Hexahydrophenol und wenig Cyclohexan (IPATJEW, LUGOWOJ, *Ж.* 46, 473; C. 1914 II, 1267). Bildet bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  bei gewöhnlicher Temperatur Pentabromphenol (BONNEAUD, Bl. [4] 7, 776). Nitrierungsgeschwindigkeit in Eisessig bei 25°: KLEMENC, M. 85, 113. Anisol gibt bei der Nitrierung mit konz. Salpetersäure (D: 1,35) in Eisessig + konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Umsetzung mit wäBr.  $HClO_4$ -Lösung die Verbindung  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ O_2C \end{matrix} > O : \langle \bigcirc \rangle : N : (O) : \langle \bigcirc \rangle \cdot O \cdot CH_3$  (Syst. No.

1946) (K. H. MEYER, BILLROTH, B. 52, 1480; Z. ang. Ch. 32, 363). Bei der Einw. von Chlor auf das bei der Sulfurierung von Anisol mit konz. Schwefelsäure bei 100° entstehende, mit Wasser verdünnte Reaktionsgemisch erhält man „Trichlorphenolchlor“ (Syst. No. 620), bei längerer Einw. außerdem Tetrachlorchinon (DATTA, MITTER, Am. Soc. 41, 2030). Gibt bei Einw. von  $SO_2Cl_2$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfoxid und andere Produkte (BÖSEKEN, R. 30, 388). Gibt mit Amidosulfonsäure bei 140—150° das Ammoniumsalz der p-Anisolsulfonsäure (HOFMANN, BIESALSKI, B. 45, 1396). Zur Zusammensetzung und Konstitution der bei der Einw. von  $TeCl_4$  auf Anisol entstehenden Verbindungen (RUST, B. 30, 2829; ROHRBAUGH, A. 315, 10, 12) vgl. auch LEDERER, B. 48, 2052; 49, 1077; MORGAN, KELLETT, Soc. 1926, 1081. — Anisol gibt mit Chloral in Gegenwart von  $AlCl_3$   $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan (FRANKFORDER, KRITCHEVSKY, Am. Soc. 36, 1522). Bei Einw. von ca. 2 Mol Chloracetylchlorid in  $CS_2$  bei Gegenwart von 1 Mol  $AlCl_3$  in der Kälte entstehen  $\omega$ -Chlor-4-methoxy-acetophenon und  $\omega$ -Chlor-2-methoxy-acetophenon (TUTIN, Soc. 97, 2503). Liefert mit 1 Mol N-Brom-acetamid in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur p-Brom-anisol (WOHL, B. 52, 61). Liefert mit Chlormethylendibenzoat ( $C_6H_5 \cdot CO_2$ ),  $CHCl_3$  und  $AlCl_3$  in Benzol Anisaldehyd (WENZEL, M. 35, 969). Gibt mit Oxalylchlorid und  $AlCl_3$  in  $CS_2$  Anisil (STAUDINGER, B. 45, 1594; ST., SCHLENKER, GOLDSTEIN, Helv. 4, 341). Beim Einleiten von Dicyan und  $HCl$  in eine Lösung von Anisol in  $CS_2$  bei Gegenwart von  $AlCl_3$  entsteht 4-Methoxy-benzoylcyanid (VORLÄNDER, B. 44, 2465). Anisol löst Maleinsäureanhydrid mit schwach gelber Farbe (PFREIFFER, BÖTTLER, B. 51, 1821). Gibt beim Erwärmen mit 4-Methoxy-mandelsäurenitril und 73%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad Bis-[4-methoxy-phenyl]-acetonitril (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, B. 44, 2606). Gibt mit Benzoylcyanid in  $CS_2$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  Phenyl-bis-[4-methoxy-phenyl]-acetonitril (V., B. 44, 2471). Bei der Einw. von Natriumäthyl in Hexan entsteht Natriumphenolat (SCHORIGIN, B. 43, 1938). Gibt beim Erhitzen mit  $CH_3 \cdot MgI$  auf 200—220° Äthan und Phenol (SIMONIS, REMMERT, B. 47, 270; vgl. a. SPÄTH, M. 35, 325).

S. 139, Z. 24 v. o. statt „p-Methoxy-benzolsulfonsäure“ lies „p-Methoxy-benzolsulfinsäure“.

$C_7H_8O + SbCl_3$ . Zerfließliche Tafeln. F: 25,2° (Zers.). Bildet ein Eutektikum mit Anisol bei —36,6° und 11,8 Gew.-%  $SbCl_3$  (MENSCHUTKIN, *Ж.* 44, 1116; C. 1912 II, 1437). —  $C_7H_8O + 2SbCl_3$ . Tafeln. F: 41,5°. Bildet ein Eutektikum mit  $SbCl_3$  bei 40° und 84,5 Gew.-%  $SbCl_3$  (M.). —  $C_7H_8O + SbBr_3$ . F: 30,5°. Bildet Eutektika mit Anisol bei —35° und 2,5 Gew.-%  $SbBr_3$ , mit  $SbBr_3$  bei 30° und 77,9 Gew.-%  $SbBr_3$  (M.).

Äthoxybenzol, Äthylphenyläther, Phenetol  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 140). B. Kinetik der Bildung aus Natriumphenolat und Äthyljodid in absol. Alkohol bei 25° und 35°: ROBERTSON, ACREE, Am. 49, 514. Phenetol entsteht beim Erhitzen von Jodbenzol mit 1 Mol Alkaliäthylat und wenig Kupferpulver auf 110—160° (KURSSANOW, *Ж.* 46, 836; C. 1915 I, 894). Beim Leiten eines Gemisches von Phenol und viel Alkohol über  $ThO_2$  bei 420° (SABATIER, MAILHE, C. r. 151, 362). — E: —28,6° (MENSCHUTKIN, *Ж.* 44, 1126; C. 1912 II, 1438), —30,2° (TIMMERMAN, C. 1921 III, 288). F: —33° (JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 131).  $Kp_{760}$ : 172° (SWARTS, C. 1912 II, 1964; R. 32, 80). D: zwischen —21° (1,006) und +160,5° (0,839) J.; D: 0,9841 (SACHANOW, RJACHOWSKI, *Ж.* 46, 84; Ph. Ch. 86, 534); D: 0,9852; D<sub>20</sub>: 0,9666; D<sub>25</sub>: 0,9483; D<sub>30</sub>: 0,9298; D<sub>40</sub>: 0,9110 (BRAMLEY, Soc. 109, 23); D<sub>45</sub>: 0,9427 (THOLE, Soc. 97, 2601). Viscosität bei 0°: 0,01883 g/cm sec (SS., R.); bei 0°: 0,01860; bei 20,2°: 0,01240; bei 40,0°: 0,00875; bei 60,0°: 0,00887; bei 80,0°: 0,00558 g/cm sec (BR.); bei 25°: 0,01122 g/cm sec (SS., R., *Ж.* 47, 131; C. 1916 I, 729); bei 45°: 0,00825 g/cm sec (TH.). Oberflächenspannung zwischen —21° (36,8 dyn/cm) und 160,5° (18,3 dyn/cm) J.; vgl. MORGAN, THOMSON, Am. Soc. 33, 662; Ph. Ch. 78, 155. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1059,1 kcal/Mol (SWARTS, C. 1912 II, 1964; R. 32, 81).  $n_D^{20}$ : 1,5037;  $n_D^{25}$ : 1,5084;  $n_D^{30}$ : 1,5200 (COTTON, MOUTON, A. ch. [8] 28, 214). Ultraviolett Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, Soc. 107, 661. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, Abh. Dtsch. Bunsen-Ges. No. 4 [1910], S. 67. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, A. ch. [8] 19, 50.

Magnetische Doppelbrechung: C., M. — Zustandsdiagramm des ternären Systems mit Wasser und Alkohol bei 0°: BONNER, *J. phys. Chem.* 14, 755. Thermische Analyse der binären Systeme mit  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbBr}_3$  s. unten bei Additionsverbindungen. Dichte und Viscosität der binären Gemische mit Chloroform und Äthyljodid bei 0°: ŠSACHANOW, RJACHOWSKI, *Žk.* 46, 84; *Ph. Ch.* 86, 534; mit 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan und Pentachloräthan: Šs., R., *Žk.* 47, 131; C. 1916 I, 729; mit Methanol und Äthylalkohol: BAKER, *Soc.* 101, 1412. Dichte und Viscosität eines Gemisches mit Isoamylacetat bei 25°: TH.; von Gemischen mit Anilin zwischen 0° und 80°: BR. Diffusionsgeschwindigkeit in Methanol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] 2, 418. Absorptionsspektrum eines äquimolekularen Gemisches mit Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 86, 76.

Phenetol bildet bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$  Pentabromphenol (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 778). Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,35) in Eisessig + konz. Schwefelsäure und folgenden Umsetzung mit wäbr.  $\text{HClO}_4$ -Lösung die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} > \text{O} : \langle \bigcirc \rangle : \text{N} : (\text{O}) : \langle \bigcirc \rangle \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 1846) (K. H. MEYER, BILLROTH, *B.* 52, 1484). Zur Zusammensetzung und Konstitution der bei der Einw. von  $\text{TeCl}_4$  auf Phenetol entstehenden Verbindung (RUST, *B.* 30, 2831; ROHRBAECH, *A.* 315, 12) vgl. auch LEDERER, *B.* 48, 2053; 49, 2532; 50, 238; MORGAN, DREW, *Soc.* 127, 2308. — Phenetol gibt mit Chloral in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$   $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ , $\alpha$ -bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan; reagiert analog mit Bromal (FRANKFORTER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1523). Beim Einleiten von Dicyan und  $\text{HCl}$  in eine Lösung von Phenetol in  $\text{CS}_2$  bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  entsteht 4-Äthoxybenzoylcyanid; bei erneutem Einleiten von Dicyan und  $\text{HCl}$  und Zusatz von  $\text{AlCl}_3$  erhält man 4,4'-Diäthoxybenzil; beide Produkte entstehen nur in geringer Menge (VORLÄNDER, *B.* 44, 2463). Liefert bei der Einw. von Natriumäthyl in Hexan Natriumphenolat (SCHORIGIN, *B.* 48, 1938). Liefert mit  $\text{CH}_3\text{-MgI}$  bei 230° ein Gemisch gasförmiger Kohlenwasserstoffe und Phenol (SIMONIS, REMMERT, *B.* 47, 270; SPÄTH, *B.* 47, 767; vgl. auch GRIGNARD, *C. r.* 151, 323).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{SbCl}_5$ . Zerfließliche Tafeln. F: 42,2° (MENSCHUTKIN, *Žk.* 44, 1119; C. 1912 II, 1437). Bildet Eutektika mit Phenetol bei -29° und 1,4 Gew.-%  $\text{SbCl}_5$ , mit  $\text{SbCl}_3$  bei 30° und 80%  $\text{SbCl}_5$  —  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{SbBr}_3$ . Tafeln. F: 48,8° (M.). Bildet Eutektika mit Phenetol bei -29° und 1,6 Gew.-%  $\text{SbBr}_3$ , mit  $\text{SbBr}_5$  bei 47° und 77,8%  $\text{SbBr}_3$ .

[ $\beta$ -Chlor-äthyl]-phenyl-äther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  (*S.* 142). *B.* Aus 1,5 Mol Phenol, 1,5 Mol Äthylenchlorid und 1 Mol verd. Natronlauge bei 110° unter Druck (WOHL, BERTHOLD, *B.* 43, 2179). — Prismen. F: 27—28°.  $\text{Kp}_{12}$ : 100—102°.

[ $\beta$ -Brom-äthyl]-phenyl-äther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  (*S.* 142). *B.* Beim langsamen Zugeben von 1 Mol Natronlauge zu einem Gemisch von 1,5 Mol Phenol, 1,75 Mol Äthylbromid und Wasser bei 100—105° (WOHL, BERTHOLD, *B.* 43, 2178; vgl. a. Organische Synthesen 9 [New York 1929], S. 73). In geringerer Menge durch Kochen von Natriumphenolat mit überschüssigem Äthylbromid (GABRIEL, *B.* 47, 3028). — F: 32—33°;  $\text{Kp}_7$ : 108—110°;  $\text{Kp}_{10}$ : 114—117° (W., B.). — Gibt beim Erhitzen mit Phenylmagnesiumbromid als Hauptprodukt Phenyl- $\beta$ -phenäthyl-äther (GRIGNARD, *C. r.* 138, 1049; W., B., *B.* 43, 2177) neben wenig Phenol (Gr.; W., B.).

[ $\beta$ -Jod-äthyl]-phenyl-äther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OI} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{I}$ . *B.* Aus [ $\beta$ -Brom-äthyl]-phenyl-äther und  $\text{NaI}$  in siedendem Alkohol (v. BRAUN, *B.* 46, 1788). — F: 31—32°; leicht löslich (v. BR.). — Wird in äther. Lösung durch Natrium in Natriumphenolat und Äthylen zersetzt (HAMONET, *C. r.* 136, 97; *Bl.* [3] 33, 536; v. BR., *B.* 42, 4542). Gibt beim Erwärmen mit Natriumcyanamid in Alkohol Vinylphenyläther und Bis- $[\beta$ -phenoxy-äthyl]-cyanamid (v. BR., *B.* 46, 1788).

Propylphenyläther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 142). *B.* Beim Leiten eines Gemisches von Phenol und viel Propylalkohol über  $\text{ThO}_2$  bei 420° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 362). Als Nebenprodukt bei der Einw. von 1 Atom Natrium auf 1 Mol [ $\gamma$ -Jod-propyl]-phenyl-äther in wasserfreier ätherischer Lösung (DIONNEAU, *A. ch.* [9] 3, 203). — D°: 0,9547 (D.). — Bildet bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$  Pentabromphenol (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 779).

[ $\gamma$ -Jod-propyl]-phenyl-äther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OI} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{I}$  (*S.* 143). Liefert bei der Einw. von 1 Atom Natrium in kaltem wasserfreiem Äther außer  $\alpha$ , $\zeta$ -Diphenoxyhexan wenig Natriumphenolat und Cyclopropan (HAMONET, *C. r.* 136, 96; *Bl.* [3] 33, 536; vgl. v. BRAUN, *B.* 42, 4542), Propylphenyläther, Allylphenyläther und  $\zeta$ -Phenoxy- $\alpha$ -hexylen; die Ausbeute an letzterem wird durch Zusatz von Allylphenyläther erhöht (DIONNEAU, *A. ch.* [9] 3, 201, 220; *Bl.* [4] 7, 329; 13, 519).

[ $\gamma$ -Nitro-propyl]-phenyl-äther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ . *B.* Aus [ $\gamma$ -Jod-propyl]-phenyl-äther und  $\text{AgNO}_3$  in Äther (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, *B.* 45,

1252). — Schwach gelbe, angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{17}$ : 171—177°. — Gibt bei der Reduktion mit  $SnCl_2$  das Oxim des  $\beta$ -Phenoxy-propionaldehyds.

**Butylphenyläther**  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 143). *B.* Entsteht neben  $\alpha,\beta$ -Diphenoxy-octan beim Erwärmen von [ $\beta$ -Jod-butyl]-phenyläther mit Magnesium in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Säure (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1249). —  $Kp_7$ : 87°.

[ $\gamma$ -Brom-butyl]-phenyl-äther  $C_{10}H_{13}OBr = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\delta$ -Phenoxy- $\alpha$ -butylen und HBr in Eisessig (v. BRAUN, DEUTSCH, B. 44, 3705). —  $Kp_7$ : 130° bis 131°. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung  $\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -methyl-buttersäurenitril.

[ $\gamma$ - $\delta$ -Dibrom-butyl]-phenyl-äther  $C_{10}H_{12}OBr_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ . *B.* Aus  $\delta$ -Phenoxy- $\alpha$ -butylen und Brom in Äther unter Eiskühlung (v. BRAUN, DEUTSCH, B. 44, 3702). —  $Kp_{13}$ : 191—194°. — Gibt beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° 1,2,4-Tribrom-butan und Phenol.

[ $\delta$ -Jod-butyl]-phenyl-äther  $C_{10}H_{13}OI = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHI$  (S. 143). Gibt beim Erwärmen mit Magnesium in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Säure Butyl-phenyl-äther und  $\alpha,\beta$ -Diphenoxy-octan (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1249).

*n*-Amyl-phenyl-äther  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Neben  $\alpha,\alpha$ -Diphenoxy-decan beim Erwärmen von [ $\delta$ -Jod-*n*-amyl]-phenyl-äther mit Magnesium in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Säure (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1250). — Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{17}$ : 111°.

[ $\delta,\delta$ -Dibrom-*n*-amyl]-phenyl-äther  $C_{11}H_{14}OBr_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ . *B.* Aus  $\epsilon$ -Phenoxy- $\alpha$ -amylen und Brom (v. BRAUN, KÖHLER, B. 51, 95). — Öl.  $Kp_{13}$ : 190—205° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure 1,2,5-Tribrom-pentan und Phenol.

[ $\epsilon$ -Jod-*n*-amyl]-phenyl-äther  $C_{11}H_{15}OI = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHI$  (S. 143). Gibt beim Erwärmen mit Magnesium in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Säure *n*-Amyl-phenyl-äther und  $\alpha,\alpha$ -Diphenoxy-decan (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1250). Über die Einw. von Natriumcyanamid vgl. v. B., B. 40, 1789.

[ $\epsilon$ -Nitro-*n*-amyl]-phenyl-äther  $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . *B.* Aus [ $\epsilon$ -Jod-*n*-amyl]-phenyl-äther und  $AgNO_3$  in Äther (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1252). —  $Kp_{16}$ : 203—209°. — Gibt bei der Reduktion mit  $SnCl_2$  das Oxim des  $\delta$ -Phenoxy-*n*-valeraldehyds.

**Isoamylphenyläther**  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 143). *B.* Beim Leiten eines Gemisches von Phenol und viel Isoamylalkohol über  $ThO_2$  bei 420° (SABATIER, MAILHE, C. r. 151, 362). —  $Kp$ : 215° (S., M.). — Spaltet beim Leiten mit Wasserstoff über Nickel bei 350—380° Phenol ab (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 11, 123).

*n*-Hexyl-phenyl-äther  $C_{12}H_{18}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus [ $\epsilon$ -Jod-*n*-hexyl]-phenyl-äther durch Einw. von Magnesium in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (DIONNEAU, Bl. [4] 13, 521; A. ch. [9] 3, 209). —  $Kp$ : 246°.  $D_4^{20}$ : 0,9426. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° 1-Jod-hexan und Phenol.

[ $\epsilon,\epsilon$ -Dibrom-*n*-hexyl]-phenyl-äther  $C_{12}H_{16}OBr_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ . *B.* Beim langsamen Zugeben einer Lösung von Brom in Chloroform zu  $\epsilon$ -Phenoxy- $\alpha$ -hexylen in Chloroform (DIONNEAU, Bl. [4] 13, 519; A. ch. [9] 3, 205). — Schwach gelbliche Flüssigkeit.  $Kp_{17}$ : 208°.  $D_4^{20}$ : 1,5408. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Gibt bei der Einw. von Natrium in Äther  $\epsilon$ -Phenoxy- $\alpha$ -hexylen.

[ $\epsilon$ -Jod-*n*-hexyl]-phenyl-äther  $C_{12}H_{17}OI = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CHI \cdot CH_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen  $\epsilon$ -Phenoxy- $\alpha$ -hexylen und HI (DIONNEAU, Bl. [4] 7, 330; 13, 520; A. ch. [9] 3, 208). — Braune, im Eis-Kochsalzgemisch nicht erstarrende Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ : 205°;  $Kp_{15}$ : 198°.  $D_4^{20}$ : 1,4385. — Bei der Einw. von Magnesium in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht *n*-Hexyl-phenyl-äther.

[ $\zeta$ -Jod-*n*-hexyl]-phenyl-äther  $C_{12}H_{17}OI = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHI$  (S. 144). *B.* Aus  $\alpha$ -Oxy- $\zeta$ -phenoxy-hexan und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 80° (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1251).

**Vinylphenyläther**  $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH:CH_2$ . *B.* Bei der Destillation eines Gemisches von [ $\beta$ -Brom-äthyl]-phenyl-äther und gepulvertem Kali, neben Bis- $[\beta$ -phenoxy-äthyl]-äther (WOHL, BERTHOLD, B. 43, 2180). Beim Erwärmen von [ $\beta$ -Jod-äthyl]-phenyl-

äther mit Natriumcyanamid in Alkohol, neben Bis- $[\beta$ -phenoxy-äthyl]-cyanamid (v. BRAUN, B. 46, 1788). — Kp: 155—156° (W., Bz.), 158—160° (v. B.).

**Allylphenyläther**,  $\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -propylen  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$  (S. 144). B. Aus Phenol, Allylbromid und  $K_2CO_3$  in siedendem Aceton (CLAISEN, A. 418, 78). Als Nebenprodukt bei der Einw. von 1 Atom Natrium auf 1 Mol  $[\gamma$ -Jod-propyl]-phenyläther in kaltem Äther (DIONNEAU, Bl. [4] 13, 519; A. ch. [9] 3, 203). Bei der Destillation von Trimethyl- $[\gamma$ -phenoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd (v. BRAUN, A. 382, 33). — Riecht stark geraniensartig (C.). Kp: 192° (v. B.), 192—194° (D.); Kp<sub>760</sub>: 191—192°; Kp<sub>10</sub>: 85°; Kp<sub>11</sub>: 73° (C.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9845 (C.). — Lagert sich bei ca. 6-stdg. Kochen in  $CO_2$ -Atmosphäre in o-Allyl-phenol um, das seinerseits zu einem geringen Teil in 2-Methyl-cumaran übergeht (C.).

**$[\beta$ -Brom-allyl]-phenyl-äther**,  $\beta$ -Brom- $\gamma$ -phenoxy- $\alpha$ -propylen  $C_9H_9OBr = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2$  (S. 145). B. Aus Phenol, 2,3-Dibrom-propen-(1) und  $K_2CO_3$  in Aceton (BAYER & Co., D. R. P. 293956; C. 1916 II, 618; Frdl. 18, 1062). — Kp<sub>8</sub>: 105°. — Lagert sich beim Erhitzen in 2-Oxy-1- $[\beta$ -brom-allyl]-benzol um.

**$\delta$ -Phenoxy- $\alpha$ -butylen**  $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Bei der Destillation von Trimethyl- $[\delta$ -phenoxy-butyl]-ammoniumhydroxyd (v. BRAUN, A. 382, 34; v. B., DEUTSCH, B. 44, 3701). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 208—210°; Kp<sub>10</sub>: 94—95°.

**$\epsilon$ -Phenoxy- $\alpha$ -amylen**  $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Bei der Destillation von Trimethyl- $[\epsilon$ -phenoxy-n-amy]-ammoniumhydroxyd (v. BRAUN, A. 382, 36; v. B., KÖHLER, B. 51, 94). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>10</sub>: 109—111°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9464 (v. B., K.).

**$\zeta$ -Phenoxy- $\alpha$ -hexylen**  $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : CH_2$ . B. Als Nebenprodukt bei der Einw. von 1 Atom Natrium auf 1 Mol  $[\gamma$ -Jod-propyl]-phenyläther in kaltem Äther; Reinigung über das Dibromid (DIONNEAU, Bl. [4] 7, 330; 13, 519; A. ch. [9] 3, 204). — Stark aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 249°; Kp<sub>25</sub>: 145°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9553. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5108. — Bei der Ozonspaltung entstehen Ameisensäure,  $\delta$ -Phenoxy-n-valeraldehyd und  $\delta$ -Phenoxy-n-valeriansäure. Bei der Oxydation mit alkal.  $KMnO_4$ -Lösung wird  $\delta$ -Phenoxy-n-valeriansäure erhalten. Bei der Einw. von Brom in Chloroform unter Eiskühlung entsteht  $[\epsilon$ - $\zeta$ -Dibrom-n-hexyl]-phenyläther.  $\zeta$ -Phenoxy- $\alpha$ -hexylen gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° Phenol und 1,6-Dijod-hexan, bei Einw. von 1 Mol HI  $[\epsilon$ -Jod-n-hexyl]-phenyläther.

**Cyclohexylphenyläther**  $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}$  (vgl. S. 145)<sup>1</sup>. B. Aus Kalium-hexahydrophenolat und Jodbenzol in Gegenwart von Kupferpulver bei 130—150° (KURSSANOW, ZK. 48, 1172; C. 1923 III, 1075). — Krystallisiert nicht im Eis-Kochsalzgemisch. Kp<sub>10</sub>: 140°; Kp<sub>760</sub>: 260—262°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0077. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° p-Cyclohexyl-phenol, Cyclohexylchlorid und Phenol.

**$\eta$ -Phenoxy- $\alpha$ -heptylen**  $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH : CH_2$ . B. Aus  $[\delta$ -Jod-butyl]-phenyläther, Magnesium und Allylbromid in Äther (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1259). In sehr geringer Menge neben  $\alpha$ - $\eta$ -Diphenoxy-heptan aus 1,7-Dichlorheptan und Natriumphenolat (v. BRAUN, DANZIGER, B. 46, 104). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>8</sub>: 130—133° (v. B., DEU., SCH.); Kp<sub>10</sub>: 145° (v. B., DA.). — Gibt ein flüssiges, nicht unzersetzt destillierbares Dibromid, das beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° 1,2,7-Tribrom-heptan und Phenol liefert (v. B., DEU., SCH.).

**$\delta$ -Phenoxy- $\alpha$ -octylen**  $C_{14}H_{20}O = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : CH_2$ . B. Aus  $[\epsilon$ -Jod-n-amy]-phenyläther, Magnesium und Allylbromid in Äther (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1259). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>10</sub>: 145—150°. — Gibt ein flüssiges, nicht unzersetzt destillierbares Dibromid, das beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° 1,2,8-Tribrom-octan und Phenol liefert.

**[1-Menthyl]-phenyl-äther**  $C_{16}H_{24}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$ . B. Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des 1-Menthols mit Jodbenzol und Kupferpulver (KURSSANOW, ZK. 46, 833; C. 1916 I, 893). — Riecht schwach aromatisch. Nadeln (aus wäBr. Alkohol). F: 52—53°. Kp<sub>10</sub>: 150—151°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.  $[\alpha]_D^{20}$ : —128,11° ( $c = 11$ ; in Benzol). — Wird durch Natrium bei 150° nicht angegriffen. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 170° „rohes“ sekundäres Menthylchlorid, Phenol und ein Gemisch inaktiver Menthylphenole, das zur Hauptsache aus Menthylphenol vom Schmelzpunkt 89—90° besteht (K., ZK. 46, 838; 48, 1156; C. 1916 I, 893; 1923 III, 1074).

<sup>1</sup>) Die im Hptw. beschriebene, bei 121° schmelzende Verbindung von EIJKMAN könnte p-Cyclohexyl-phenol gewesen sein (Beilstein-Redaktion).

**Diphenyläther, Phenyläther**  $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S. 146*). *B.* Aus Chlorbenzol bei 2-stdg. Erhitzen mit 1—2 Mol 15%iger Natronlauge im Dreh-Autoklaven auf 300° in ca. 30%iger Ausbeute, in geringerer Menge bei Anwendung von wäBr. Ammoniak (K. H. MEYER, BERGIUS, *B.* 47, 3156). Beim Leiten von Phenol über  $ThO_2$  bei ca. 400° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 493; 155, 260). In geringer Menge beim Erhitzen von Phenol mit sehr verdünnter Natronlauge (M., B., *B.* 47, 3158). Beim Erhitzen von Kaliumphenolat mit Chlorbenzol in Phenol im Autoklaven auf 200—220° (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 269543; *C.* 1914 I, 591; *Frdl.* 11, 183). Durch Destillation eines Gemisches äquimolekularer Mengen von Kaliumphenolat und benzolsulfonsaurem Natrium (NOLLAU, DANIELS, *Am. Soc.* 36, 1887). — Rhombisch (DAUZÈRE, *C. r.* 162, 385). *F:* 29° (S., M., *C. r.* 155, 260), 27° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 11, 122), 26° (PASCAL, *Bl.* [4] 11, 1032; DOBROSSERDOW, *ŽK.* 43, 119; *C.* 1911 I, 954). Mikroskopische Beobachtung des Kristallisationsvorganges: DAUZÈRE, *C. r.* 162, 385, 598; *Ann. Physique* [9] 12, 43; vgl. GAUBERT, *C. r.* 162, 471. *Kp:* 252° (S., M., *C. r.* 155, 261; M., M.); *Kp:* 115—116° (F. & Co.). *D<sub>20</sub><sup>m</sup>:* 1,0722; Viskosität bei 25°: 0,0366 g/cmsec (SACHANOW, RAJACHOWSKI, *ŽK.* 46, 85; *C.* 1914 I, 1625). Ultraviolette Absorptionsspektrum des Dampfes: FOX, POPE, *Soc.* 103, 1264; PURVIS, *Soc.* 106, 592; der Lösungen in Chloroform: PURVIS, MC CLELAND, *Soc.* 101, 1517; in Alkohol: F., P.; WALJASCHKO, DRUSHNIN, *ŽK.* 45, 2035, 2059; *C.* 1914 I, 1957. Dielektr.-Konst. der unterkühlten Flüssigkeit: 3,9 ( $\lambda = 60$  cm) (Do.). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 9, 181. — Thermische Analyse des Systems mit 1.3.5-Trinitro-benzol: SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 216; mit Diphenylsulfid: PASCAL, *Bl.* [4] 11, 1036. Dichte und Viskosität der binären Gemische mit Chloroform, Pentachloräthan und Aceton: Ss., R., *ŽK.* 46, 85; 47, 129; *C.* 1914 I, 1625; 1916 I, 729; *Ph. Ch.* 86, 530, 535.

Diphenyläther zersetzt sich beim Leiten im Wasserstoffstrom über Nickel zwischen 250° und 380° nur wenig unter Bildung geringer Mengen von Cyclohexan, Cyclohexen, Benzol und Phenol (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 11, 122). Wird durch Wasser bei 300° nicht verseift; Alkalien verseifen langsam bei 300°, vollständig erst in Gegenwart von mehr als 3 Mol Alkali (K. H. MEYER, BERGIUS, *B.* 47, 3158). Bei der Einw. von Chlor in  $CCl_4$  bei Gegenwart von Jod entstehen 4-Chlor-diphenyläther und 4.4'-Dichlor-diphenyläther (MAILHE, MURAT, *C. r.* 154, 602; *Bl.* [4] 11, 329). Bei der Einw. von Brom bei Gegenwart von Jod in  $CCl_4$  oder  $CS_2$  entstehen 4-Brom-diphenyläther und 4.4'-Dibrom-diphenyläther (M., M., *C. r.* 154, 603; *Bl.* [4] 11, 331); bei der Einw. von überschüssigem Brom bei Gegenwart von Jod in  $CS_2$  entsteht Bis-[2.4(1)-dibrom-phenyl]-äther (S. 106) (COOK, *Am. Soc.* 32, 1286). Bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  entsteht Dekabromdiphenyläther (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 779). Diphenyläther gibt beim Erhitzen mit Schwefel und  $AlCl_3$  auf 100° Phenoxthin (Syst. No. 2676) (FERRARIO, *Bl.* [4] 9, 536; AGFA, D. R. P. 234743; *C.* 1911 I, 1768; *Frdl.* 10, 153). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in der Kälte entstehen 4.4'-Dinitro-diphenyläther, 2.4.4'-Trinitro-diphenyläther und 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyläther (MAILHE, MURAT, *C. r.* 154, 715; *Bl.* [4] 11, 443; MAILHE, *Bl.* [4] 11, 1013; HOFFMEISTER, *A.* 159, 207); bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf Diphenyläther in Eisessig in der Hitze entsteht 4-Nitro-diphenyläther und anscheinend 2-Nitro-diphenyläther (M., M.). Diphenyläther liefert mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von  $ZnCl_2$  bei 180—190° Phenolphthaleindiphenyläther (Syst. No. 2539) (FERRARIO, *G.* 41 I, 5). Gibt mit  $C_2H_5 \cdot MgBr$  bei 170—190° Phenol und 2-Oxy-diphenyl (SPÄTH, *M.* 35, 328).

**Äthylenglykol-monophenyläther,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenoxy-äthan**  $C_8H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S. 146*). *Kp<sub>15</sub>:* 134—135°; *D<sub>20</sub><sup>m</sup>:* 1,102; *n<sub>D</sub><sup>20</sup>:* 1,534 (RINDRUSZ, *Am. Soc.* 41, 669). — Gibt beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  Cumarin.

**$\beta,\beta'$ -Diphenoxy-diäthyläther**  $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Destillation eines Gemisches von  $[\beta$ -Brom-äthyl]-phenyl-äther und gepulvertem KOH, neben Vinylphenyläther (WOHL, BRETHOLD, *B.* 43, 2181). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). *F:* 66—67°.

**Carbaminsäure- $[\beta$ -phenoxy-äthylester]**  $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei Einw. von Phosgen auf Äthylenglykol-monophenyläther in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit wäBr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 269938; *C.* 1914 I, 828; *Frdl.* 11, 951). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* 114°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser.

**$[\beta$ -Oxy-äthyl]-carbaminsäure- $[\beta$ -phenoxy-äthylester]**  $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei Einw. von Phosgen auf Äthylenglykol-monophenyläther in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit  $\beta$ -Amino-äthylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 269938; *C.* 1914 I, 828; *Frdl.* 11, 951). — Krystalle (aus Wasser). *F:* 85°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser.

**Propylenglykol- $\alpha$ -phenyläther,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenoxy-propan**  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Chlorisopropylalkohol und Natriumphenolat beim Erhitzen auf 160° (BAYER & Co., D. R. P. 282991; C. 1915 I, 815; *Frdl.* 12, 691). —  $Kp_{25}$ : 134–135°.

**$\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -phenyläther,  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -phenoxy-propan**  $C_9H_{10}O_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$  (*S.* 147). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Phenol mit einem großen Überschuß an Epichlorhydrin (FOURNEAU, *J. Pharm. Chim.* [7] 1, 58; C. 1910 I, 1134) oder aus äquimolekularen Mengen Phenol und Epichlorhydrin in Gegenwart von Natronlauge (BOYD, MARLE, *Soc.* 97, 1789; F.; POULENG FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 228205; C. 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173). Beim Vermischen von 1 Mol Phenol mit 1 Mol  $\alpha$ -Dichlorhydrin und 2 Mol Natronlauge (F.; P. Fz., F.). —  $Kp_{21}$ : 170° (F.; vgl. B., M.);  $Kp_{15}$ : 155–156° (B., M.). — Gibt bei der Einw. von festem KOH den Phenyläther des Glycids (B., M.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 70° (B., M.).

**$\gamma$ -Brom-propylenglykol- $\alpha$ -phenyläther,  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -phenoxy-propan**  $C_9H_{10}O_2Br = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$ . *B.* Aus dem Phenyläther des Glycids und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (FOURNEAU, C. 1910 I, 1134). —  $Kp_{15}$ : 160–162°.

**Propylenglykol- $\beta$ -phenyläther,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenoxy-propan**  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus  $\beta$ -Chlor-propylalkohol (aus Propylen und  $HOCl$ )<sup>1)</sup> und Natriumphenolat bei 160° (BAYER & Co., D. R. P. 282991; C. 1915 I, 815; *Frdl.* 12, 690). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit.  $Kp_{25}$ : 124–126°. — Der Carbamidsäureester schmilzt bei 92–93°.

**Trimethylenglykol-monophenyläther,  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -phenoxy-propan**  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S.* 147). *B.* Beim Kochen von Phenol mit Trimethylenchlorhydrin und Natriumäthylat in Alkohol (RINDFUSZ, *Am. Soc.* 41, 668). —  $Kp_{25}$ : 158–160°.  $n_D^{25}$ : 1,491. — Gibt beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  Chroman (Syst. No. 2366).

**$\alpha\alpha'$ -Dimethyl-äthylenglykol-monophenyläther,  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -phenoxy-butan**  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von Phenol und symm. Dimethyläthylenoxyd (BAYER & Co., D. R. P. 282991; C. 1915 I, 815; *Frdl.* 12, 691). —  $Kp_{25}$ : 138–141°.

**Pentamethylenglykol-monophenyläther,  $\alpha$ -Oxy- $\epsilon$ -phenoxy-pentan**  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Sauerstoff auf  $\epsilon$ -Phenoxy-n-amylnatriumjodid in Äther (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1250). — Glycerinähnliche Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ : 150–155°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 93°.

**Hexamethylenglykol-monophenyläther,  $\alpha$ -Oxy- $\zeta$ -phenoxy-hexan**  $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen einer Äther-Lösung von  $\epsilon$ -Phenoxy-n-amylnatriumjodid mit Polyoxymethylen (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1250). — Sirupöse Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ : 175°. Mischbar mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Das Phenylurethan schmilzt bei 102°.

**Oktamethylenglykol-diphenyläther,  $\alpha\beta$ -Diphenoxy-octan**  $C_{20}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S.* 148). *B.* Aus [ $\beta$ -Jod-butyl]-phenyläther und Magnesium in Äther beim Erwärmen (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1249). — F: 83°.

**Dekamethylenglykol-diphenyläther,  $\alpha\alpha$ -Diphenoxy-decan**  $C_{22}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S.* 149). *B.* Aus [ $\epsilon$ -Jod-n-amy]-phenyläther und Magnesium in Äther beim Erwärmen (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1250). — F: 86°.

**Undekamethylenglykol-diphenyläther,  $\alpha\lambda$ -Diphenoxy-undecan**  $C_{23}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1.11-Dijod-undecan und Natriumphenolat in siedendem Alkohol (v. BRAUN, DANZIGER, B. 45, 1977). — Krystalle (aus Alkohol). F: 52°.

**Dodekamethylenglykol-diphenyläther,  $\alpha\mu$ -Diphenoxy-dodecan**  $C_{24}H_{32}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S.* 149). *B.* Aus 1.12-Dichlor-dodecan und Natriumphenolat in siedendem Alkohol (v. BRAUN, SOBECKI, B. 44, 1475).

**Glycerin- $\alpha$ -phenyläther,  $\alpha\beta$ -Dioxy- $\gamma$ -phenoxy-propan**  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S.* 149). *B.* Aus dem Phenyläther des Glycids durch Kochen mit 2n-Schwefelsäure (BÖSEKEN, R. 34, 102). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenol, Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin und Natronlauge auf dem Wasserbad (MARLE, *Soc.* 101, 310). — *Dargest.* Man gibt zu 1 Mol Natriumphenolat in absol. Alkohol langsam 1 Mol Glycerinmonochlorhydrin hinzu und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbad; Ausbeute ca. 60% der Theorie (Organic Syntheses 6 [New York 1926], S. 48). — Nadeln (aus wasserfreiem Äther). F: 70° (Organic Syntheses), 69° (BÖSEKEN, R. 34, 106; FOURNEAU, C. 1910 I, 1134). Spuren

<sup>1)</sup> Über die Einheitlichkeit des so dargestellten  $\beta$ -Chlor-propylalkohols s. Ergw. Bd. I, S. 180.

von Verunreinigungen setzen den Schmelzpunkt beträchtlich herab (Organic Syntheses).  $Kp_{11}$ : 194° (korr.) (M.);  $Kp_{11}$ : 200° (F.).  $D_4^{20}$ : 1,225 (Böx.). Schwer löslich in Äther (F.). Dichten und Brechungsindices der Lösungen in Methanol und Äthylalkohol: Böx. Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäurelösungen: Böx. — Bei der Einw. von Brom auf Glycerin- $\alpha$ -phenyläther in Wasser entsteht Glycerin- $\alpha$ -[2,4(1)-dibrom-phenyläther] (S. 106) (Böx.). — Glycerin- $\alpha$ -phenyläther ruft auf der Zunge Empfindungslosigkeit hervor (F.). — Therapeutische Verwendung: *C.* 1911 I, 34; FILIPPI, RODOLICO, *C.* 1911 I, 1369; S. FRANKEL, Die Arzneimittelsynthese, 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 817. — Das Acetat des Glycerin- $\alpha$ -phenyläthers ist eine sirupöse Flüssigkeit vom  $Kp_{11}$ : 192° (F.).

Glycerin- $\alpha$ -äthyläther- $\alpha'$ -phenyläther,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -phenoxy-propan  $C_{11}H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Phenyläther des Glycids und Alkohol bei 150° (FOURNEAU, *C.* 1910 I, 1134). —  $Kp_{25}$ : 158—160°. Schwer löslich in Wasser.

Glycerin- $\alpha\alpha'$ -diphenyläther,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -diphenoxy-propan  $C_{11}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  (S. 149). *B.* Neben anderen Verbindungen aus Phenol und  $\alpha$ -Dichlorhydrin in Gegenwart von 30%iger Natronlauge (FOURNEAU, *C.* 1910 I, 1134; POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 228 205; *C.* 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173). Aus Phenol und Epichlorhydrin im Rohr bei 160° oder in Gegenwart von Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (F.; P. FR., F.; BÖSEKEN, R. 34, 102). —  $F$ : 82° (F.), 81° (Böx.).  $D_4^{20}$ : 1,179 (Böx.). Dichten und Brechungsindices methylalkoholischer und äthylalkoholischer Lösungen: Böx. — Wird durch Wasser bei 200° nicht hydrolysiert (F.). Reagiert nicht mit Aminen (F.). Bei der Einw. von Brom in  $CCl_4$  entsteht Glycerin- $\alpha\alpha'$ -bis-[4(1)-brom-phenyläther] (Böx.). Liefert beim Nitrieren Glycerin- $\alpha\alpha'$ -dipikryläther- $\beta$ -nitrat (Dynamite Nobel, D. R. P. 294 813; *C.* 1916 II, 965).

Bis-[ $\beta$ -oxy- $\gamma$ -phenoxy-propyl]-äther  $C_{13}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  (?) *B.* Neben anderen Verbindungen aus Phenol und  $\alpha$ -Dichlorhydrin in Gegenwart von 30%iger Natronlauge (FOURNEAU, *C.* 1910 I, 1134). — Blättchen (aus  $CCl_4$ ).  $F$ : 81°.  $Kp_{10}$ : 300—305°.

Carbamidsäure - [ $\beta$ -oxy- $\gamma$ -phenoxy-propylester] oder Carbamidsäure - [ $\beta$ -oxy- $\beta'$ -phenoxy-isopropylester]  $C_{10}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$  oder  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot OH \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Carbonat des Glycerin- $\alpha$ -phenyläthers (Syst. No. 2801) und wäßr. Ammoniak bei 20—25° (BAYER & Co., D. R. P. 284 975; *C.* 1915 II, 293; *Frdl.* 12, 691). — Blättchen (aus Benzol).  $F$ : 95,5°. Löslich in Wasser.

Carbamidsäure-[ $\beta\beta'$ -diphenoxy-isopropylester]  $C_{13}H_{17}O_4N = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Glycerin- $\alpha\alpha'$ -diphenyläther durch Einw. von Phosgen in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit  $NH_3$  (BAYER & Co., D. R. P. 284 975; *C.* 1915 II, 293; *Frdl.* 12, 692). —  $F$ : 103°.

[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-carbamidsäure - [ $\beta\beta'$ -diphenoxy-isopropylester]  $C_{13}H_{17}O_4N = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Glycerin- $\alpha\alpha'$ -diphenyläther durch Einw. von Phosgen in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit  $\beta$ -Amino-äthylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 284 975; *C.* 1915 II, 293; *Frdl.* 12, 692). — Krystalle (aus Benzol).  $F$ : 85°.

#### b) Kuppelungsprodukte aus Phenol und Oxyoxoverbindungen.

$\beta$ -Phenoxy-propionaldoxim  $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Bei der Reduktion von  $\gamma$ -Nitro- $\alpha$ -phenoxy-propan mit  $SnCl_4$  (V. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, B. 45, 1252). — Krystalle (aus Methanol).  $F$ : 142°.

Phenoxymethyl-äthyl-keton  $C_{10}H_{15}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenoxy-essigsäurechlorid und  $C_2H_5 \cdot Zn$  (BLAISE, FIGARD, *C. r.* 152, 269; A. ch. [8] 26, 279). — Riecht schwach nach Phenol.  $Kp_{11}$ : 129°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Das *p*-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 153°.

Phenoxymethyl-äthyl-ketoxim  $C_{10}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5):N \cdot OH$ . Nadeln (aus Petroläther).  $F$ : 65°; leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in Benzol (BLAISE, FIGARD, A. ch. [8] 26, 278). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung bei 40° sek.-Butylamin und Phenol.

Phenoxymethyl-äthyl-ketamin  $C_{10}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5):N:N \cdot C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . Nadeln (aus Petroläther).  $F$ : 72°; löslich in Alkohol, Äther und Benzol (BLAISE, FIGARD, A. ch. [8] 26, 277).

Semicarbason des Phenoxymethyl-äthyl-ketons  $C_{11}H_{17}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle.  $F$ : 102° (BLAISE, FIGARD, *C. r.* 152, 269; A. ch. [8] 26, 277). Unlöslich in Petroläther.



***δ*-Phenoxy-n-valeraldehyd**  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ . *B.* Aus *δ*-Phenoxy- $\alpha$ -hexylen bei der Ozonspaltung, neben *δ*-Phenoxy-n-valeriansäure und Ameisensäure (DIONNEAU, *Bl.* [4] 18, 523; *A. ch.* [9] 3, 211). — Wurde nicht rein erhalten.  $K_{p_{90}}$ : 160—180°. —  $C_{11}H_{14}O_2 + NaHSO_3$ . Kristalle. Löslich in warmem, schwer löslich in kaltem Wasser.

***δ*-Phenoxy-n-valeraldoxim**  $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Bei der Reduktion von [*s*-Nitro-n-amy]-phenyl-äther mit  $SnCl_2$  (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, *B.* 45, 1252). — Kristalle (aus Methanol). *F.*: 112—113°.

*c) Kuppelungsprodukte aus Phenol und Carbonsäuren.*

**Essigsäurephenylester, Phenylacetat**  $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S.* 152). *Darst.* Das aus äquimolekularen Mengen Phenol und Acetylchlorid, zuletzt unter Erhitzen, gewonnene rohe Phenylacetat wird in Äther gelöst und nacheinander mit Wasser, 5%iger Kalilauge und Wasser behandelt, bis das letzte Waschwasser sich mit  $FeCl_3$  nicht mehr färbt, und nochmals mit 1—2%iger Kalilauge und dann mit Wasser ausgeschüttelt (HOEFLAKE, *R.* 36, 30). —  $K_{p_{70}}$ : 195,8° (CHRYBLE, STEWART, WRIGHT, GLENDINNING, *Soc.* 99, 462).  $D_{25}^0$ : 1,052; Viskosität bei 45°: 0,01799 g/cm sec (THOLE, *Soc.* 97, 2601). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und Petroläther: WALJASCHKO, *Ж.* 42, 764, 797; *C.* 1910 II, 1751; W., BOLTINA, *Ж.* 46, 1791; *C.* 1915 II, 463; C., ST., Wb., G., *Soc.* 99, 457. Dichte und Viskosität von Gemischen mit Isoamylacetat bei 25°: THOLE. Diffusionsgeschwindigkeit in Methanol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] 2, 418. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge in Methanol, Äthylalkohol und Isoamylalkohol: ANDERSON, PIERCE, *J. phys. Chem.* 23, 49; durch Natriumäthylat in absol. Alkohol: FRANZEN, *J. pr.* [2] 97, 85. Hydrolyse durch wäbr. Lösungen von Glykokoll, Alanin, Phenylalanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure: HAMLIN, *Am. Soc.* 35, 625, 1899. Hydrolyse durch Ricinuslipase: H., *Am. Soc.* 35, 1899. Phenylacetat liefert mit  $NH_3$  über  $Al_2O_3$  bei 490—500° Phenol und Acetonitril (MAILHE, *Bl.* [4] 23, 233; *A. ch.* [9] 13, 215). Liefert mit Salpetersäure (*D.*: 1,47—1,49) ein Gemisch aus [2-Nitro-phenyl]-acetat und [2,4-Dinitro-phenyl]-acetat (HOEFLAKE, *R.* 36, 59). Geschwindigkeit der Nitrierung durch absol.  $HNO_3$  in Eisessig: KLEMENC, *R.* 35, 115. Gibt mit  $AlCl_3$  *o*-Oxy-acetophenon und *p*-Oxy-acetophenon (ZAHN; vgl. FRIES, PFAFFENDORF, *B.* 43, 215 *Ann.* 4).

**Chloressigsäurephenylester, Phenylchloracetat**  $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$  (*S.* 153). *B.* Aus Phenol und Chloracetylchlorid in äther. Lösung in Gegenwart von Pyridin (MANNICH, DRAUZZBURG, *Ar.* 250, 534). — *F.*: 45° (*M., D.*).  $K_{p_{65}}$ : 155° (FRIES, PFAFFENDORF, *B.* 43, 214;  $K_{p_{14}}$ : 123—126° (*M., D.*). — Gibt mit  $AlCl_3$  bei 120°  $\omega$ -Chlor-2-oxy-acetophenon und  $\omega$ -Chlor-4-oxy-acetophenon (*F., Pr.*).

**Dichloressigsäurephenylester, Phenyldichloracetat**  $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CHCl_2$  (*S.* 153). Nadeln von süßlichem, chloroformähnlichem Geruch (aus Alkohol). *F.*: 58—60° (JOHANNSEN, *Diss.* [Rostock 1898], *S.* 28).

**Bromessigsäurephenylester, Phenylbromacetat**  $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$  (*S.* 154). Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin in absol. Alkohol bei 55,6°: CLARKE, *Soc.* 97, 426.

**Jodessigsäurephenylester, Phenyljodacetat**  $C_8H_7O_2I = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2I$ . *B.* Aus Chloressigsäurephenylester und  $NaI$  in Aceton (MANNICH, DRAUZZBURG, *Ar.* 250, 535). Aus Jodessigsäure, Phosgen und Phenol in Benzol in Gegenwart von Pyridin (BAYER & Co., *D. R. P.* 233 327; *C.* 1911 I, 1264; *Frdl.* 10, 1131). — Prismen (aus Äther), Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 68° (*M., D.*), 75—77° (*B. & Co.*). Schwer löslich in Wasser (*B. & Co.*).

**$\alpha$ -Brom-propionsäurephenylester, Phenyl- $\alpha$ -brom-propionat**  $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$  (*S.* 154). *B.* Aus Phenol und  $\alpha$ -Brom-propionylbromid bei 140° (v. AUWERS, HILLIGER, *B.* 49, 2411). —  $K_{p_{17}}$ : 121°;  $K_{p_{17}}$ : 135° (v. AU., H.). — Liefert beim Erhitzen mit  $AlCl_3$  auf 120° 2-Methyl-cumaranon-(3) (Syst. No. 2385) (v. AU., *B.* 52, 121), bei 140° bis 150° 5-Oxy-hydrindon-(1) und 7-Oxy-hydrindon-(1) (v. AU., H.).

**Isovaleriansäurephenylester, Phenylisovalerianat**  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  (*S.* 154). *B.* Aus Phenol, Isovaleriansäure und  $POCl_3$  (EINHORN, *C.* 1915 II, 739). Aus Isovalerylchlorid und Phenol (HOEFLAKE, *R.* 36, 32). —  $K_p$ : 231° (H.). Unlöslich in Wasser und verd. Alkalien (El.). — Liefert mit Salpetersäure (*D.*: 1,47—1,49) [2,4-Dinitro-phenyl]-isovalerianat und Spuren von [2-Nitro-phenyl]-isovalerianat (H., *R.* 36, 59).

**Ölsäurephenylester, Phenylöleat**  $C_{24}H_{38}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Ölsäurechlorid und Phenol beim Erwärmen (SULZBERGER, *Z. ang. Ch.* 27, 40). — Öl.  $K_p$ : ca. 230° (unkorr.). Löslich in Fettlösungsmitteln.

**Oxalsäurediphenylester, Diphenyloxalat**  $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S.* 155). Ultraviolettes Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* 97, 2294.



**Diäthylmalonsäurediphenylester**  $C_{18}H_{20}O_4 = (C_2H_5)_2C(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Diäthylmalonylchlorid beim Erhitzen mit Phenol auf  $180^\circ$  (Chem. Fabr. v. HEYDEN, Priv.-Mitt.). —  $Kp_{15}$ :  $215-225^\circ$ . — Gibt beim Erhitzen mit Guanidincarbonat auf  $160^\circ$  das Imid der 5.5-Diäthyl-barbitursäure (MERCK, D. R. P. 231887; *C.* 1911 I, 852; *Frdl.* 10, 1155).

**Kohlensäuremonophenylester, Monophenylcarbonat, Phenylkohlensäure**  $C_7H_6O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO_2H$  (*S.* 157).  $NaC_6H_5O_2$  (Natriumphenylcarbonat). Zur Zersetzung durch Aceton vgl. FRANCHIMONT, *C.* 1910 I, 258; MOLL VAN CHARANTE, MONTAGNE, *C.* 1910 I, 1515.

**Kohlensäure-methylester-phenylester, Methyl-phenyl-carbonat**  $C_8H_8O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 157). Zur Bildung beim Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Methanol in Gegenwart von Harnstoff (CAZENUVE, MOREL, *C. r.* 127, 112) vgl. HOEFLAKE, *R.* 36, 30. —  $Kp$ :  $212-213^\circ$  (H.). — Wird durch Salpetersäure (D: 1,49—1,50) bei  $-5^\circ$  bis  $-10^\circ$  hauptsächlich in Methyl-[4-nitro-phenyl]-carbonat und zu ca. 15% in Methyl-[2-nitro-phenyl]-carbonat (nicht isoliert) übergeführt (H., *R.* 36, 51, 57, 62).

**Kohlensäurediphenylester, Diphenylcarbonat**  $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S.* 158).  $F$ :  $80^\circ$  (HOEFLAKE, *R.* 36, 29),  $78,2-78,4^\circ$  (SLUITER, *B.* 45, 60).  $D_{15}^{25}$ : 1,272 (fest);  $D_{15}^{20}$ : 1,1032 (SL.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* 97, 2290. — Wird durch Salpetersäure (D: 1,50) bei  $-5^\circ$  bis  $-10^\circ$  hauptsächlich in Bis-[4-nitro-phenyl]-carbonat und zu ca. 11% in Bis-[2-nitro-phenyl]-carbonat (nicht isoliert) übergeführt (HOEFLAKE, *R.* 36, 57, 62); ähnlich verläuft die Umsetzung mit 2 Mol absol. Salpetersäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (HOLLEMAN, HOEFLAKE, *R.* 36, 279). Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Natriumhydroxyd im Stickstoffstrom auf ca.  $120-160^\circ$  Natriumsalicylat, Phenol,  $CO_2$ , Natriumphenolat und  $Na_2CO_3$  (SLUITER, *B.* 45, 59; vgl. HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 27, 44).

**Kohlensäure-chlormethylester-phenylester, Chlormethyl-phenyl-carbonat**  $C_8H_7O_3Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Chlorameisensäure-chlormethylester und Natriumphenolat in wäbr. Lösung unter Kühlen (KLING, FLORENTIN, LASSIEUR, SCHMUTZ, *C. r.* 169, 1167; *A. ch.* [9] 13, 55). — Phenolartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ :  $122-124^\circ$ .  $D_{15}^{25}$ : 1,255. — Wird durch Wasser langsam unter Bildung von Formaldehyd zersetzt.

**Kohlensäure-dichlormethylester-phenylester, Dichlormethyl-phenyl-carbonat**  $C_8H_6O_3Cl_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CHCl_2$ . *B.* Aus Chlorameisensäure-dichlormethylester und Natriumphenolat in wäbr. Lösung unter Kühlen (KLING, FLORENTIN, LASSIEUR, SCHMUTZ, *C. r.* 169, 1168; *A. ch.* [9] 13, 57). — Riecht phenolartig.  $F$ :  $14,5^\circ$ .  $Kp_{14}$ :  $124-125^\circ$ .  $D_{15}^{25}$ : 1,34. — Bei der Einw. von Alkalien entstehen Phenol und  $CO$ .

**Kohlensäure-trichlormethylester-phenylester, Trichlormethyl-phenyl-carbonat**  $C_8H_5O_3Cl_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CCl_3$ . *B.* Aus Perchlormethylformiat und Natriumphenolat (KLING, FLORENTIN, LASSIEUR, SCHMUTZ, *C. r.* 169, 1168; *A. ch.* [9] 13, 59). — Krystalle (aus Benzol).  $F$ :  $66^\circ$ .

**Kohlensäure-phenylester-chlorid, Chlorameisensäurephenylester**  $C_7H_5O_3Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot COCl$  (*S.* 159). *B.* Chlorameisensäurephenylester entsteht, wenn man eine Emulsion von Phenol in Wasser zu einer Lösung von Phosgen in Trichloräthylen zufließen läßt (HOCHSTETTER, D. R. P. 282134; *C.* 1915 I, 464; *Frdl.* 12, 65).

**Kohlensäure-phenylester-amid, Carbamidsäurephenylester, „Phenylurethan“**  $C_8H_9O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$  (*S.* 159).  $D_4^{25}$ : 1,0792;  $D_4^{20}$ : 1,0677;  $D_4^{15}$ : 1,0538;  $D_{15}^{25}$ : 1,0399; Oberflächenspannung zwischen  $60^\circ$  (36,04 dyn/cm) und  $105^\circ$  (31,67 dyn/cm): TURNER, MERRY, *Soc.* 97, 2077. — Einw. von Chlor: DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* 87, 575.

**Kohlensäure-phenylester-dimethylamid, Dimethylcarbamidsäurephenylester**  $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Chlormethylat  $C_6H_5 \cdot O_2NCl$  (s. u.) beim Kochen mit Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 255942; *C.* 1913 I, 670; *Frdl.* 11, 115). — Nadeln.  $F$ :  $44-45^\circ$ .  $Kp_{15}$ :  $134-135^\circ$ .

**Hydroxymethylat des Dimethylcarbamidsäurephenylesters**  $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$ . — Chlorid  $C_{10}H_{13}O_3NCl$ . *B.* Aus Trimethylamin und Chlorameisensäurephenylester in Benzol unter Kühlung (BAYER & Co., D. R. P. 255942; *C.* 1913 I, 670; *Frdl.* 11, 115). Krystalle. Zerfällt in siedendem Benzol in Methylchlorid und Dimethylcarbamidsäurephenylester.

**Kohlensäure-phenylester-diäthylamid, Diäthylcarbamidsäurephenylester**  $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$  (*S.* 159). *B.* Man läßt Triäthylamin mit Chlorameisensäurephenylester in Benzol unter Kühlen reagieren und erhitzt das Reaktionsgemisch zum Sieden (BAYER & Co., D. R. P. 255942; *C.* 1913 I, 670; *Frdl.* 11, 117). —  $Kp_{15}$ :  $142-146^\circ$ .

**Diäthylbromacetyl-carbamidsäure-phenylester**  $C_{12}H_{15}O_3NBr = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Diäthylbromacetylbromid (aus Diäthylmagnesiumanhydrid

und Brom) und der Natriumverbindung des Carbamidsäurephenylesters (BAYER & Co., D. R. P. 225710; C. 1910 II, 1008; *Frdl.* 10, 1160). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser.

**Kohlensäure-phenylester-ureid**, **Allophansäurephenylester**  $C_6H_5O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 160). F: 180° (BÉHAL, *Bl.* [4] 25, 479). Löslichkeit: 0,381 g in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol bei 20°, 0,0356 g in 100 cm<sup>3</sup> Äther bei 19°.

**$\alpha,\alpha$ -Bis-[carbophenoxy-amino]-pentan**, **N,N'-Dicarbophenoxy-pentamethylen-diamin**  $C_{15}H_{25}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Aus Pentamethylen-diisocyanat, Phenol und Alkali (v. BRAUN, DEUTSCH, B. 45, 2200). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114°.

**Kohlensäure-diphenylester-allylimid**  $C_{16}H_{15}O_3N = (C_6H_5 \cdot O)_2C \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Aus Allylsenöl und Bleiphenolat in Phenol bei 100—110° (Chem. Fabr. Ladenburg, D. R. P. 230827; C. 1911 I, 601; *Frdl.* 10, 1323). — Nadeln. F: 82°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

**Hydrazincarbonsäurephenylester**, **Hydrazinoameisensäurephenylester**  $C_6H_5O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus Diphenylcarbonat und Hydrazinhydrat in Alkohol bei 0° (MERCK, D. R. P. 285800; C. 1915 II, 508; *Frdl.* 12, 94). — Silberglänzende Prismen (aus Alkohol). F: 105°.

**Thiokohlensäure-O-O-diphenylester**, **Thionkohlensäure-diphenylester**  $C_{13}H_{10}O_2S = (C_6H_5 \cdot O)_2CS$  (S. 160). B. Aus Bleiphenolat und Schwefelkohlenstoff in Phenol bei 100° unter Druck (Chem. Fabr. Ladenburg, D. R. P. 230827; C. 1911 I, 601; *Frdl.* 10, 1323). — F: 101° (Chem. Fabr. L.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösungen. PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* 97, 2290. — Gibt mit NH<sub>3</sub> nicht Thioharnstoff (ECKENROTH, KOCK, B. 27, 1369), sondern Ammoniumrhodanid (DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] 7, 894).

**Thiokohlensäure-O-phenylester-allylamid**, **Allyl-thiocarbamidsäure-O-phenylester**  $C_{10}H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot O \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. In geringer Menge aus Phenol und Allylsenöl beim Erhitzen auf 80° oder beim zweimonatigen Aufbewahren bei Zimmertemperatur; Isolierung über das Silbersalz (SCHNEIDER, WREDE, B. 47, 2041). — Blättchen oder Nadeln. F: 51°. — Bei der Vakuumdestillation entsteht Allylsenöl. Wird durch siedendes Wasser kaum zersetzt. —  $AgC_6H_5ONS$ . Gelbgrüne Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 140° allmählich.

**Thiokohlensäure-S-äthylester-O-phenylester-allylimid**  $C_{13}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot O \cdot C(S \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Durch Kochen des Silbersalzes des Allyl-thiocarbamidsäure-O-phenylesters mit Äthyljodid unter Zusatz von etwas Alkohol (SCHNEIDER, WREDE, B. 47, 2042). — Kp<sub>20</sub>: 150—160°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

**Phenoxyessigsäure**, **Phenylätherglykolsäure**  $C_6H_5O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 161). Fluoreszenz und Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 39, 41. — Spaltet beim Erhitzen mit 3 Mol KOH in wäßr. Lösung auf 250—300° Phenol zu ca. 50% ab (FISCHER, GLUUD, C. 1919 IV, 1052). Kinetik der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15° und 20°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* 101, 238. — Phenoxyessigsäure wird vom Menschen und vom Hunde unverändert im Harn ausgeschieden (THIERFELDER, SCHEMPF, C. 1917 II, 238). — Natriumsalz. Die Schmelze ist krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, B. 43, 3128). —  $Y(C_6H_5O_2)_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (PRATT, JAMES, *Am. Soc.* 33, 1331). —  $La(C_6H_5O_2)_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Sehr wenig löslich in Wasser (P., J.). —  $Ce(C_6H_5O_2)_3$ . Sehr wenig löslich in Wasser (P., J.). —  $Pr(C_6H_5O_2)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Sehr wenig löslich in Wasser (P., J.). —  $Nd(C_6H_5O_2)_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Sehr wenig löslich in Wasser (P., J.). —  $Sm(C_6H_5O_2)_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Sehr wenig löslich in Wasser (P., J.). —  $Tu(C_6H_5O_2)_3 + 3H_2O$ . Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser (JAMES, *Am. Soc.* 33, 1344). — Über ein Thoriumsalz vgl. SMITH, JAMES, *Am. Soc.* 34, 283; *Chem. N.* 105, 109.

**Phenoxyessigsäureäthylester**  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 162). Gibt bei Einw. von Natrium in Äther die Natriumverbindung des  $\alpha,\gamma$ -Diphenoxy-acetessigsäure-äthylesters (JOHNSON, HILL, *Am.* 48, 301; Essigester katalysiert diese Reaktion (J., H., *Am. Soc.* 35, 1025).

**Phenoxyessigsäurechlorid**  $C_6H_5O_2Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$  (S. 162). B. Aus Phenoxyessigsäure und Thionylchlorid bei 35—45° (BLAISE, PICARD, C. r. 152, 269; A. ch. [8] 26, 274). — Kp<sub>15</sub>: 111° (B., P.); Kp<sub>5</sub>: 109° (GABRIEL, B. 43, 1346). — Liefert mit Äthylzinkjodid Phoxymethyl-äthyl-keton und Phenoxyessigsäurephenylester (B., P.).

$\beta$ -[Phenoxyacetyl-imino]-buttersäurenitril bzw.  $\beta$ -[Phenoxyacetyl-amino]-crotonsäurenitril  $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$  bzw.  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CN$ . Zur Konstitution vgl. BENARY, HOFENFELD, *B.* 55, 3417.

$\alpha$ -Form. *B.* Das Kaliumsalz der  $\alpha$ -Form entsteht aus Diacetonitril und Phenoxyessigsäureäthylester in Äther bei Gegenwart von Kaliumäthylat; als Hauptprodukt entsteht hierbei die  $\beta$ -Form des  $\beta$ -[Phenoxyacetyl-amino]-crotonsäurenitrils (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 15). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 96°.

$\beta$ -Form. *B.* S. o. bei der  $\alpha$ -Form. — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 123°; unlöslich in Wasser (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 15).

Phenoxyacethydroxamsäure bzw. Phenoxyacethydroximsäure  $C_6H_5O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C : N \cdot OH \cdot OH$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Phenoxyessigsäureäthylester, Hydroxylamin und Natriumäthylat in Alkohol (LEY, MÄNNCHEN, *B.* 46, 757). — Blätter (aus Wasser oder Essigester). *F.*: 114°. — Gibt mit alkoh.  $FeCl_3$ -Lösung Rotfärbung. —  $Na_2Cu(C_6H_5O_2N)_2 + 2H_2O$ . Blauviolette Krystalle. Bei der Einw. von Feuchtigkeit entsteht ein grünes Kupfersalz.

Phenoxyessigsäurephenylester  $C_{14}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S.* 163). *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von  $C_6H_5 \cdot ZnI$  auf Phenoxyessigsäurechlorid (BLAISE, PICAUD, *A. ch.* [8] 26, 275). — *F.*: 56°.  $Kp_{13}$ : 196°.

Diglykolsäure-diphenylester  $C_{18}H_{17}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1 Mol Diglykolsäuredichlorid und 2 Mol Natriumphenolat in wäsr. Lösung oder aus 1 Mol Diglykolsäure und 2 Mol Phenol bei der Einw. von Phosphoroxychlorid bei 110° (BOHRINGER & Söhne, *D. R. P.* 223 305, 236 045; *C.* 1910 II, 349; 1911 II, 242; *Frdl.* 10, 1086, 1087). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin, sehr wenig in Wasser.

$\alpha$ -Phenoxy-isobuttersäureäthylester  $C_{12}H_{15}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (*S.* 165).  $Kp$ : 243°;  $Kp_{11}$ : 127° (GABRIEL, *B.* 46, 1347 Anm. 1). Der von BISCHOFF (*B.* 33, 933) angegebene Siedepunkt  $Kp$ : 160—165° ist nach GABRIEL zu streichen.

$\alpha$ -Phenoxy-isobuttersäurechlorid  $C_{10}H_{11}O_3Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Phenoxy-isobuttersäure und  $PCl_5$  auf dem Wasserbade (GABRIEL, *B.* 46, 1347). — Wurde nicht rein erhalten.  $Kp_{13}$ : 112—113°.

$\alpha$ -Phenoxy-isobuttersäureamid  $C_{16}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (*S.* 165). *B.* Aus  $\alpha$ -Phenoxy-isobuttersäurechlorid und Ammoniumcarbonat (GABRIEL, *B.* 46, 1347 Anm. 1). — *F.*: 116°.

$\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -methyl-buttersäure  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (*S.* 165). *B.* Beim Kochen des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* 44, 3706). — *F.*: 79°.

$\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -methyl-buttersäurenitril  $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von [ $\gamma$ -Brom-butyl]-phenyl-äther mit KCN in wäsrig-alkoholischer Lösung (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* 44, 3706). — Wurde nicht ganz rein erhalten.  $Kp_{10}$ : 156—157°.

$\beta$ -Phenoxy-pelargonsäure  $C_{13}H_{17}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ . Über eine Säure, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Phenol, *S.* 79.

[ $\beta$ -Phenoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester  $C_{14}H_{19}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Malonester, Natriumäthylat und [ $\beta$ -Brom-äthyl]-phenyl-äther in alkoh. Lösung beim Kochen (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 69, 167; E. FISCHER, BLUMENTHAL, *B.* 40, 107; LEUCHE, *B.* 44, 1509). —  $Kp_{20}$ : 226° (PYMAN, *Soc.* 101, 535);  $Kp_{13}$ : 193—195° (L.);  $Kp_{3-4}$ : 162—165° (BAYER & Co., *D. R. P.* 295 492; *C.* 1917 I, 149; *Frdl.* 13, 798).

Äthyl-[ $\beta$ -phenoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester  $C_{17}H_{23}O_5 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus [ $\beta$ -Phenoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester und Äthylhalogenid (BAYER & Co., *D. R. P.* 295 492; *C.* 1917 I, 149; *Frdl.* 13, 798). —  $Kp_3$ : 170°.

Bis-[ $\beta$ -phenoxy-äthyl]-malonsäurediäthylester  $C_{22}H_{29}O_6 = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2)_2$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des [ $\beta$ -Phenoxy-äthyl]-malonsäurediäthylesters und [ $\beta$ -Brom-äthyl]-phenyl-äther (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 69, 169; BAYER & Co., *D. R. P.* 295 492; *C.* 1917 I, 149; *Frdl.* 13, 798). Beim Kochen von  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure-triäthylester, [ $\beta$ -Brom-äthyl]-phenyl-äther und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (PERKIN, *Soc.* 69, 1500). —  $Kp_3$ : 240° (B. & Co.).

$\beta$ , $\beta$ -Diphenoxy-hexadecan- $\alpha$ , $\gamma$ -dicarbonsäure  $C_{30}H_{41}O_6 = HO \cdot C[CH_2]_7 \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . Über eine Säure, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Phenol, *S.* 79.

Diphenoxymalonsäurediäthylester  $C_{18}H_{23}O_6 = (C_6H_5 \cdot O)C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (*S.* 170).  $Kp_{22}$ : 240° (VAN PROOY, *R.* 34, 340).

**N,N'-Bis-[diphenoxy-carboxy-acetyl]-harnstoff**  $C_{27}H_{20}O_{11}N_4 = (C_6H_5 \cdot O)_2C(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von Diphenoxymalonsäurediäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat in absol. Alkohol im Rohr auf 100° (VAN PROOYE, *R.* 34, 342). — F: 150—151°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform. — Spaltet beim Erhitzen auf 160° 2 Mol  $CO_2$  ab.

**Diphenoxymalonsäure-äthylester-amid**  $C_{17}H_{14}O_6N = (C_6H_5 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von flüssigem Ammoniak auf Diphenoxymalonsäurediäthylester bei Zimmertemperatur (VAN PROOYE, *R.* 34, 341). — Krystalle (aus Benzol). F: 196—197°. Leicht löslich in Nitrobenzol, sonst sehr wenig löslich.

**Diphenoxymalonsäurediamid**  $C_{15}H_{10}O_6N_2 = (C_6H_5 \cdot O)_2C(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Durch Einw. von flüssigem Ammoniak auf Diphenoxymalonsäurediäthylester bei 72° im Rohr; das gleichzeitig entstehende Diphenoxymalonsäure-äthylester-amid wird durch kurzes Kochen des Reaktionsproduktes mit 10%iger wäbr. Kalilauge in das in Wasser lösliche Kaliumsalz des Diphenoxymalonsäuremonoamids übergeführt (VAN PROOYE, *R.* 34, 341). — Nadeln. F: 269°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther.

**$\alpha$ - $\gamma$ -Diphenoxy-acetessigsäureäthylester**  $C_{15}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Phenoxycyessigsäureäthylester und Natrium in Äther (JOHNSON, HILL, *Am.* 48, 301); die Reaktion wird durch Essigester katalysiert (J., H., *Am. Soc.* 35, 1025). — Die Natriumverbindung gibt mit Thioharnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol 5-Phenoxy-6-oxo-2-thio-4-phenoxy-methyl-tetrahydropyrimidin (Syst. No. 3637).

**$\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -acetyl-acetessigsäureäthylester,  $\alpha$ -Phenoxyacetyl-acetessigsäure-äthylester**  $C_{14}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenoxycyessigsäurechlorid und Natrium-acetessigester in Benzol (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* 103, 1859). — Krystalle. F: 84—86°.  $Kp_{14}$ : 174°.

**Phenoxyacetyl-malonsäuredimethylester**  $C_{13}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Phenoxycyessigsäurechlorid und Natrium-malonsäuredimethylester in Benzol (GABRIEL, *B.* 46, 1346). —  $NaC_{13}H_{10}O_6$ . Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser mit alkal. Reaktion.

**Phenoxyacetyl-cyanessigsäureäthylester**  $C_{13}H_{10}O_6N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Phenoxycyessigsäurechlorid und Natrium-cyanessigsäureäthylester in Äther (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* 103, 1856). — Krystalle (aus Petroläther). F: 44°. —  $Cu(C_{13}H_{10}O_6N)_2$ . F: 191°.

**[ $\alpha$ -Phenoxy-isobutyryl]-malonsäurediäthylester**  $C_{17}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Phenoxy-isobuttersäurechlorid und Natrium-malonsäurediäthylester in Benzol (GABRIEL, *B.* 46, 1347). — Prismen (aus Alkohol). F: 69°. — Wird durch siedendes Wasser oder kalte alkoholische Natronlauge nicht angegriffen.

*d) Kuppelungsprodukte aus Phenol und Aminoalkoholen und Aminocarbonsäuren.*

**[ $\beta$ -Phenoxy-äthyl]-harnstoff**  $C_9H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Eindampfen einer wäbr. Lösung von salzsaurem  $\beta$ -Phenoxy-äthylamin und Kaliumcyanat (GABRIEL, *B.* 47, 3029). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 120—121°.

**Bis-[ $\beta$ -phenoxy-äthyl]-cyanamid**  $C_{17}H_{15}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen von [ $\beta$ -Jod-äthyl]-phenyl-äther und Natriumcyanamid in Alkohol, neben Vinylphenyläther (v. BRAUN, *B.* 46, 1788). — Blättchen. F: 96°.

**N-Nitroso-N-[ $\beta$ -phenoxy-äthyl]-harnstoff**  $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus [ $\beta$ -Phenoxy-äthyl]-harnstoff in absol. Äther durch Einw. von salpetriger Säure (GABRIEL, *B.* 47, 3029). — Schwach gelbliche Blätter (aus absol. Alkohol). F: 103°.

**[ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-phenyl-äther, Dimethyl-[ $\gamma$ -phenoxy-propyl]-amin**  $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  (*S.* 173). *B.* In sehr geringer Menge bei der Destillation von Trimethyl-[ $\gamma$ -phenoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd (v. BRAUN, *A.* 382, 33). — Das Pikrat schmilzt bei 118°.

**Trimethyl-[ $\gamma$ -phenoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_{13}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus [ $\gamma$ -Jod-propyl]-phenyl-äther und Trimethylamin in alkoh. Lösung im Rohr (v. BRAUN, *A.* 382, 33). — Liefert bei der Destillation hauptsächlich Allylphenyläther und sehr wenig Dimethyl-[ $\gamma$ -phenoxy-propyl]-amin. —  $C_{13}H_{21}ON \cdot I$ . Blättchen. F: 174°. Schwer löslich in Wasser.

**Bis- $[\gamma$ -phenoxy-propyl]-cyanamid**  $C_{15}H_{21}O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CN$ .  
*B.* Beim Erwärmen von Natriumcyanamid mit  $[\gamma$ -Jod-propyl]-phenyl-äther in alkoh. Lösung (v. BRAUN, *B.* 46, 1787). — Dickes Öl.  $Kp_{15}$ : 295—300°.

**$[\delta$ -Dimethylamino-butyl]-phenyl-äther, Dimethyl- $[\delta$ -phenoxy-butyl]-amin**  $C_{15}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Bei der Destillation von Trimethyl- $[\delta$ -phenoxy-butyl]-ammoniumhydroxyd (v. BRAUN, *A.* 362, 35). —  $Kp_{15}$ : 139—140°. — Das Pikrat schmilzt bei 108°.

**Trimethyl- $[\delta$ -phenoxy-butyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus  $[\delta$ -Jod-butyl]-phenyl-äther und Trimethylamin oder besser aus  $\delta$ -Phenoxy-butylamin, Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (v. BRAUN, *A.* 362, 34; v. B., DEUTSCH, *B.* 44, 3701). — Liefert bei der Destillation Dimethyl- $[\delta$ -phenoxy-butyl]-amin und  $\delta$ -Phenoxy- $\alpha$ -butylen. —  $C_{15}H_{23}ON \cdot I$ . *F.*: 169°. Schwer löslich in Alkohol.

**$[\epsilon$ -Dimethylamino-n-aryl]-phenyl-äther, Dimethyl- $[\epsilon$ -phenoxy-n-aryl]-amin**  $C_{15}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $[\epsilon$ -Chlor-n-aryl]-phenyl-äther und Dimethylamin (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* 51, 92). Bei der Destillation von Trimethyl- $[\epsilon$ -phenoxy-n-aryl]-ammoniumhydroxyd (v. B., *A.* 362, 36). — Schwach basisch riechendes Öl.  $Kp_{11}$ : 149°; unlöslich in Wasser (v. B.). — Das Pikrat schmilzt bei 99° (v. B.).

**Trimethyl- $[\epsilon$ -phenoxy-n-aryl]-ammoniumhydroxyd**  $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus  $[\epsilon$ -Jod-n-aryl]-phenyl-äther und Trimethylamin (v. BRAUN, *A.* 362, 36). — Öl. — Liefert bei der Destillation  $\epsilon$ -Phenoxy- $\alpha$ -arylen und Dimethyl- $[\epsilon$ -phenoxy-n-aryl]-amin (v. B.; v. B., KÖHLER, *B.* 51, 95). —  $C_{15}H_{23}ON \cdot I$ . *F.*: 185°; schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (v. B.).

**$[\beta$ -Oxy- $\gamma$ -amino-propyl]-phenyl-äther,  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -phenoxy-propylamin,  $\beta$ -Phenoxy- $\beta'$ -amino-isopropylalkohol**  $C_9H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus Glycid-phenyläther (Syst. No. 2380) oder  $\gamma$ -Chlor-propylen glykol- $\alpha$ -phenyläther und wäBr.-alkoh. Ammoniak, neben Bis- $[\beta$ -oxy- $\gamma$ -phenoxy-propyl]-amin (BOYD, *Soc.* 97, 1791). — Nadeln. *F.*: 97—98°. Leicht löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Erweicht von 136° an; *F.*: ca. 228°. Leicht löslich in kaltem Wasser. —  $2C_9H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . *F.*: 204° (Zers.).

**$[\beta$ -Oxy- $\gamma$ -dimethylamino-propyl]-phenyl-äther, Dimethyl- $[\beta$ -oxy- $\gamma$ -phenoxy-propyl]-amin,  $\beta$ -Phenoxy- $\beta'$ -dimethylamino-isopropylalkohol**  $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Glycid-phenyläther (Syst. No. 2380) mit Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 125° (FOURNEAU, *C.* 1910 I, 1134; POULENO FRÈRES, FOURNEAU, *D. R. P.* 228205; *C.* 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1176). — Schwach fischartig riechende, sirupöse Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 161°;  $Kp_{25}$ : 169°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Reduziert in salzsaurer Lösung Goldchlorid. Das Hydrochlorid des Carbothoxy-Derivats kristallisiert aus Aceton in Nadeln und schmilzt bei 148°. Das Pikrat schmilzt bei 105°.

**Dimethyl-äthyl- $[\beta$ -oxy- $\gamma$ -phenoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot (C_2H_5) \cdot OH$ . — Bromid  $C_{15}H_{23}O_2N \cdot Br$ . *B.* Aus Dimethyl- $[\beta$ -oxy- $\gamma$ -phenoxy-propyl]-amin und Äthylbromid (FOURNEAU, *C.* 1910 I, 1134). Sehr hygroskopisch. *F.*: 112°.

**$[\beta$ -Oxy- $\gamma$ -diäthylamino-propyl]-phenyl-äther, Diäthyl- $[\beta$ -oxy- $\gamma$ -phenoxy-propyl]-amin,  $\beta$ -Phenoxy- $\beta'$ -diäthylamino-isopropylalkohol**  $C_{13}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Glycid-phenyläther (Syst. No. 2380) mit Diäthylamin im Rohr auf 110° (PYMAN, *Soc.* 111, 170). — Öl.  $Kp_{25}$ : 178—179°. —  $C_{13}H_{21}O_2N + HCl$ . Krystalle (aus Essigester). *F.*: 90—92°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bewirkt Lokalanästhesie.

**Bis- $[\beta$ -oxy- $\gamma$ -phenoxy-propyl]-amin**  $C_{15}H_{23}O_2N = [C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_2NH$ . *B.* Aus Glycid-phenyläther (Syst. No. 2380) und wäBr.-alkoh. Ammoniak, neben  $\beta$ -Phenoxy- $\beta'$ -amino-isopropylalkohol (BOYD, *Soc.* 97, 1792). Das Hydrochlorid entsteht beim ein-tägigen Erhitzen von  $\gamma$ -Chlor-propylen glykol- $\alpha$ -phenyläther mit 25%igem wäBr. Ammoniak im Autoklaven auf 125° (FOURNEAU, *C.* 1910 I, 1134). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). *F.*: 97—98° (F.), 101—104° (B.). Schwer löslich in Äther (F.). —  $C_{15}H_{23}O_2N + HCl$ . Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). Erweicht bei 169°; *F.*: 171—172° (B.), 175° (F.). Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser (F.).

**Aminoessigsäurephenylester, Glycinphenylester**  $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen des Additionsproduktes aus Jodessigsäurephenylester und Hexamethylentetramin (Ergw. Bd. I, S. 312) mit alkoh. Salzsäure (MANNICH, DRAUZBURG, *Ar.* 250, 535). —  $C_8H_9O_2N + HCl$ . Blättchen (aus Aceton). *F.*: 206—208°. Die Lösung in Wasser reagiert schwach sauer.

**$\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -dimethylamino-buttersäure**  $C_{11}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenoxy-buttersäure mit Dimethyl-

amin in wäßr. Lösung im Rohr auf 100° (SALWAY, Soc. 103, 357). — Sehr hygroskopische amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 83°. —  $C_{12}H_{11}O_2N + HBr + 2H_2O$ . Tafeln (aus Wasser). F: 86°.

$\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -dimethylamino-buttersäuremethylester  $C_{12}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ . —  $C_{12}H_{19}O_3N + HCl$ . Tafeln (aus Essigester) F: 130° (SALWAY, Soc. 108, 358).

e) Kuppelungsprodukte aus Phenol und Hydrazinoalkoholen.

[ $\beta$ -Phenoxy-äthyl]-hydrazin  $C_8H_{11}ON_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von [ $\beta$ -Brom-äthyl]-phenyl-äther mit Hydrazinhydrat in Alkohol (GABRIEL, B. 47, 3029). —  $Kp_{760}$ : 279—281° (korr.). Löslich in Wasser. Reduziert Fehling'sche Lösung. — Das Pikrat schmilzt bei 130,5—132° (Zers.). —  $C_8H_{11}ON_2 + HCl$ . Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Essigester). Sintert bei 102—104°, schmilzt von 130° ab.

2-[ $\beta$ -Phenoxy-äthyl]-semicarbasid  $C_8H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus N-Nitroso-N-[ $\beta$ -phenoxy-äthyl]-harnstoff bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung bei 40—50° (GABRIEL, B. 47, 3029). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 117°; F: 119—119,5°. — Reduziert Fehling'sche Lösung in der Wärme.

[ $\gamma$ -Phenoxy-propyl]-hydrazin  $C_9H_{13}ON_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von [ $\gamma$ -Chlor-propyl]-phenyl-äther mit Hydrazinhydrat in Alkohol (GABRIEL, B. 47, 3030). —  $C_9H_{13}ON_2 + HCl$ . Krystalle. F: 120—125°.

f) Kuppelungsprodukte aus Phenol und anorganischen Säuren.

Schwefligsäuretriphenylester, Diphenylsulfid  $C_{12}H_{10}O_2S = (C_6H_5 \cdot O)_2SO$ . B. Aus Phenol und Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin in  $CS_2$ -Lösung (RICHTER, B. 49, 2340; BASF, D. R. P. 303033; C. 1918 I, 499; *Frdl.* 13, 254). — Schwach nach  $SO_2$  riechende Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ : 186° (korr.; geringe Zers.); verkohlt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Schwerer als Wasser. — Ist gegen Wasser, Ammoniak und 10%ige Alkalien beständig; wird durch Behandlung mit alkoh. Kali oder durch längere Einw. hochprozentiger wäßr. Kalilauge verseift (R., B. 49, 2341). Gibt mit konz. Schwefelsäure das Sulfat des Orthoschwefligsäuretriphenylesters (R., A. 416, 295).

Orthoschwefligsäuretriphenylester, Triphenylorthoschweflige Säure  $C_{12}H_{10}O_4S = (C_6H_5 \cdot O)_3S \cdot OH$  und salzartige Verbindungen vom Typus  $(C_6H_5 \cdot O)_3S \cdot Ac$ . B. Das Sulfat entsteht aus Diphenylsulfid und konz. Schwefelsäure; man erhält den freien Orthoschwefligsäuretriphenylester durch Lösen des Sulfats in warmer Kalilauge, Verdünnen mit Wasser und Zusatz einer wäßr. Lösung von Pyridin und Pyridinhydrochlorid (RICHTER, A. 416, 295, 297). — Amorphes Pulver. F: 233°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol. Die Lösung in heißem 50%igem Alkohol reagiert gegen Lackmus alkalisch; Orthoschwefligsäuretriphenylester ist leicht löslich in Essigsäure und gibt Salze mit Mineralsäuren; löst sich ferner in Alkalien, Ammoniak und 50%igem wäßr. Pyridin; die alkalischen Lösungen werden durch  $CO_2$  zersetzt. — Das Chlorid gibt mit Natriumäthylat-Lösung Orthoschwefligsäure-äthylester-triphenylester. —  $C_{12}H_{14}O_4S \cdot Cl$ . Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 256° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Ameisensäure, ziemlich löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. —  $C_{12}H_{14}O_4S \cdot Br$ . Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). F: 241—242° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. —  $C_{12}H_{14}O_4S \cdot I$ . Nadeln. F: 194—195° (unter Rotfärbung). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol. —  $(C_{12}H_{14}O_4S)_2SO_4$ . Platten (aus Ameisensäure). F: 288° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser, unlöslich in Anilin, Pyridin, Nitrobenzol. Leicht löslich in Säuren, Alkalien, Ammoniak und in Dimethylsulfat. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine grünlichblaue Färbung (R., A. 416, 304). —  $C_{12}H_{14}O_4S \cdot NO_2$ . Nadeln. F: 160—161° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Orthoschwefligsäure-äthylester-triphenylester  $C_{20}H_{26}O_4S = (C_6H_5 \cdot O)_3S \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Chlorid des Orthoschwefligsäuretriphenylesters und Natriumäthylat in Alkohol (RICHTER, A. 416, 300). — Amorphes Pulver. F: 244° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Essigsäure und Alkalien.

Methandisulfonsäurediphenylester, Methionsäurediphenylester (Methionol)  $C_{12}H_{14}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2)_2CH_3$ . B. Aus Methionsäuredichlorid und Phenol in siedendem Toluol (SCHROETER, A. 418, 204). — Nadeln (aus  $CCl_4$ ). F: 82°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser. Löst sich in verd. Kalilauge oder Natronlauge und in starkem Ammoniak und wird daraus durch Säuren, auch durch  $CO_2$ , wieder gefällt. — Gibt in alkal. Lösung mit Brom Dibrommethionsäurediphenylester (SCH., A. 418, 207). Wird durch siedende alkoh. Natronlauge nicht angegriffen, bei längerem

Kochen mit 50%iger wäBr. Kalilauge erfolgt Verseifung zu Methionsäure und Phenol (SCH., A. 418, 207). Gibt beim Erhitzen einer benzolischen Lösung mit  $NH_3$  auf 130—140° im Einschlußrohr je nach den Mengenverhältnissen Methionsäure-phenylester-amid oder Methionsäurediamid; Methionsäure-phenylester-amid entsteht auch beim Erhitzen mit Harnstoff auf 140—160° im Einschlußrohr (SCH., A. 418, 211). Durch zweimalige Einw. von Natrium und von Dimethylsulfat in Toluol entsteht Dimethylmethionsäurediphenylester (SCH., A. 418, 224). — Bactericide Wirkung: SCH., A. 418, 209. — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (SCH., A. 418, 204). — Kaliumsalz. Blättrige Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (SCH., A. 418, 206). —  $AgC_{12}H_{11}O_6S_2$ . Feinpulveriger Niederschlag (SCH., A. 418, 206).

Methandisulfonsäure - phenylester - amid, Methionsäure - phenylester - amid  $C_7H_9O_4NS_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Man sättigt eine Lösung von Methionsäurediphenylester in Benzol mit  $NH_3$ , setzt nochmals die gleiche Menge Methionsäurediphenylester zu und erhitzt im Einschlußrohr auf 130—140° (SCHROETER, A. 418, 211). Aus Methionsäurediphenylester und Harnstoff bei 140—160° im Einschlußrohr (SCH.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 167°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit Barytwasser Methionsäuremonoamid.

Propan - disulfonsäure - (3,2) - diphenylester, Dimethylmethionsäure - diphenylester  $C_{11}H_{13}O_6S_2 = (C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2)_2C(CH_3)_2$ . B. Aus Methionsäurediphenylester durch zweimalige Behandlung mit Natrium und Dimethylsulfat in Toluol (SCHROETER, A. 418, 225). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96—97°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. — Verhalten gegen methylalkoholische Natriummethylat-Lösung bei 150—160°: SCH.; RASCHIG, PRAHL, A. 448, 281; B. 61, 179.

Dibrommethandisulfonsäure - diphenylester, Dibrommethionsäure - diphenylester  $C_{11}H_9O_6Br_2S_2 = (C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2)_2CBr_2$ . B. Aus Methionsäurediphenylester und Brom in alkal. Lösung (SCHROETER, A. 418, 207). — Krystalle (aus Alkohol). F: 58—59°.

Schwefelsäuremonophenylester, Phenylschwefelsäure  $C_6H_5O_3S = C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H$  (S. 176). B. Aus Phenol und Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Pyridin in Chloroform bei einer 45° nicht übersteigenden Temp. (CZAPPEK, M. 35, 639). Das Ammoniumsalz entsteht aus Phenol und Schwefelsäuremonoamid bei Wasserbadtemperatur (HOFMANN, BIESALSKI, B. 45, 1396). — Oberflächenspannung einer 1%igen wäBr. Lösung der Säure und des Kaliumsalzes: BERZELIUS, *Bio. Z.* 84, 77. — Das Kaliumsalz gibt mit Kaliumbenzoat bei 200° bis 250° Phenylbenzoat (Cz., M. 35, 637). —  $NH_4C_6H_5O_3S$ . Krystalle (aus verd. Ammoniak) (H., BR.). Gibt mit  $FeCl_3$  in wäBr. Lösung eine rotviolette Färbung.

Phosphorigsäurediphenylester, Diphenylphosphit  $C_{12}H_{11}O_3P = (C_6H_5 \cdot O)_2P \cdot OH$ . B. Aus Propyldiphenylphosphit und 1 Mol Chlorwasserstoff bei 0° (MIŁOBĘDZKI, SZULGIN, C. 1918 I, 914). —  $Kp_{760}$ : 218—219°. — Liefert in alkal. Lösung mit  $FeCl_3$  einen Niederschlag von der Zusammensetzung  $C_6H_5O_2PFe$ .

Phosphorigsäure - propylester - diphenylester, Propyl - diphenyl - phosphit  $C_{15}H_{17}O_3P = (C_6H_5 \cdot O)_2P \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Triphenylphosphit mit 1 Mol Natriumpropylat (MIŁOBĘDZKI, SZULGIN, C. 1918 I, 914), besser durch Umsetzung von Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid mit Propylalkohol in Gegenwart von Pyridin (M., Sz.). —  $Kp_{760}$ : 203—204°.  $D_4^{20}$ : 1,1149. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt mit 1 Mol Chlorwasserstoff bei 0° Diphenylphosphit. Wird durch Alkalien langsam verseift.

Phosphorigsäure-butylester-diphenylester, Butyl-diphenyl-phosphit  $C_{16}H_{19}O_3P = (C_6H_5 \cdot O)_2P \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Triphenylphosphit und 1 Mol Natriumbutylat (MIŁOBĘDZKI, SZULGIN, C. 1918 I, 914). —  $Kp_{12}$ : 198°.  $D_4^{20}$ : 1,0917.

Phosphorigsäuretriphenylester, Triphenylphosphit  $C_9H_9O_3P = (C_6H_5 \cdot O)_3P$  (S. 177). B. Aus Phenol und  $PCl_3$  in Gegenwart von Pyridin (MIŁOBĘDZKI, SZULGIN, C. 1918 I, 914). —  $Kp_{18}$ : 235° (M., Sz.). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 190° O.O.O-Triphenylthiophosphat (ANSCHÜTZ, EMERY, A. 258, 118; PIETSCHEVKA, ZK. 44, 1434; C. 1913 I, 1581); reagiert analog mit Selen (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 78). Wird durch Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert; gibt beim Erhitzen mit 3 Mol Methanol auf 225° Methylphosphinsäuredimethylester; reagiert analog mit Propylalkohol (M., Sz.). Liefert mit 1 Mol Natriumpropylat Propyl-diphenyl-phosphit, mit 4 Mol Natriumpropylat in Benzol Tripropylphosphit (M., Sz.).

Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid  $C_{12}H_{11}O_3ClP = (C_6H_5 \cdot O)_2P \cdot O \cdot Cl$  (S. 177). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 190° Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid (ANSCHÜTZ,



EMERY, A. 253, 117; vgl. EPHRAIM, B. 44, 634; STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 76), beim Erhitzen mit Selen auf 260° Selenophosphorsäure-O-O-diphenylester-chlorid und etwas Selenophosphorsäure-O-O-triphenylester (St., G.).

**Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid**  $C_6H_5OCl_2P = C_6H_5 \cdot O \cdot PCl_2$  (S. 177). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 190° Thiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid (ANSCHÜTZ, EMERY, A. 253, 116; vgl. EPHRAIM, B. 44, 3414).

**Phosphorigsäure-diphenylester-bromid**  $C_{12}H_{10}O_3BrP = (C_6H_5 \cdot O)_2PBr$ . B. Aus Phenol und  $PBr_3$ , neben Phosphorigsäure-phenylester-dibromid (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 79). — Schwach gelbe Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ : 189—192°. — Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Phosphorigsäuretriphenylester und  $PBr_3$ . Gibt mit Schwefel bei 160° Thiophosphorsäure-O-O-diphenylester-bromid; reagiert analog mit Selen bei 190°.

**Phosphorigsäure-phenylester-dibromid**  $C_6H_5OBr_2P = C_6H_5 \cdot O \cdot PBr_2$ . B. Aus Phenol und  $PBr_3$ , neben Phosphorigsäure-diphenylester-bromid (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 79). — Gelbliche Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ : 130—132°. — Zersetzt sich an der Luft. Gibt beim Erwärmen  $PBr_3$  und Phosphorigsäuretriphenylester. Liefert mit Schwefel bei 150° bis 160° Thiophosphorsäure-O-phenylester-dibromid.

**Phosphorsäuremonophenylester, Monophenylphosphat**  $C_6H_5O_4P = C_6H_5 \cdot O \cdot PO(OH)_2$  (S. 178). B. {Aus Phosphorsäure-phenylester-dichlorid durch Wasser (JACOBSEN, B. 8, 1521); HOEFLAKE, R. 36, 26}. — Schuppen (aus Chloroform). F: 99,5°. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,5) überwiegend Mono-[4-nitro-phenyl]-phosphat und ca. 16% (nicht isoliertes) Mono-[2-nitro-phenyl]-phosphat (H., R. 36, 55, 61).

**Phosphorsäurediphenylester, Diphenylphosphat**  $C_{12}H_{10}O_4P = (C_6H_5 \cdot O)_2PO \cdot OH$  (S. 178). B. Durch Schütteln von Phosphorsäure-diphenylester-chlorid mit dem dreifachen Vol. Wasser (HOEFLAKE, R. 36, 27). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin); F: 70°. Tafeln mit  $2H_2O$  (aus Wasser); F: 51°. Die wasserfreien Krystalle nehmen an der Luft  $2H_2O$  auf, das Hydrat gibt das Wasser bei 30° oder über Schwefelsäure ab. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,5) überwiegend Bis-[4-nitro-phenyl]-phosphat und ca. 16% (nicht isoliertes) Bis-[2-nitro-phenyl]-phosphat (H., R. 36, 56, 60).

**Phosphorsäuretriphenylester, Triphenylphosphat**  $C_{18}H_{15}O_4P = (C_6H_5 \cdot O)_3PO$  (S. 179). B. Aus Natriumphenolat und  $POCl_3$  (AGFA, D. R. P. 246871; C. 1912 I, 1875; *Frdl.* 10, 1084). — F: 49—49,5° (AGFA), 49° (HOEFLAKE, R. 36, 28). Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in alkoh. Lösung. PURVIS, Soc. 105, 1377, 1379. — Gibt bei der Nitrierung mit kalter Salpetersäure (D: 1,5) hauptsächlich Tris-[4-nitro-phenyl]-phosphat (RAPP, A. 224, 162; H., R. 36, 55, 60) und ca. 6% (nicht isoliertes) Tris-[2-nitro-phenyl]-phosphat (H.), bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure Tris-[2,4-dinitro-phenyl]-phosphat (IMHAUSEN & Co., LEHMSTEDT, D. R. P. 302501; C. 1919 IV, 1052; *Frdl.* 13, 226). — Über technische Anwendungen von Triphenylphosphat vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. XI [Berlin-Wien 1922], S. 414.

**Phosphorsäure-diphenylester-chlorid**  $C_{12}H_{10}O_3ClP = (C_6H_5 \cdot O)_2POCl$  (S. 179). Zur Bildung aus Phenol und  $POCl_3$  vgl. EPHRAIM, B. 44, 633; HOEFLAKE, R. 36, 27. —  $Kp_{21}$ : 212—215° (H.).

**Phosphorsäure-phenylester-dichlorid**  $C_6H_5O_2Cl_2P = C_6H_5 \cdot O \cdot POCl_2$  (S. 179). Zur Bildung aus Phenol und  $POCl_3$  vgl. HOEFLAKE, R. 36, 26. — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Triphenylphosphinoxid (MICHAELIS, WEGNER, B. 48, 316).

**Phosphorsäure-monophenylester-monoamid**  $C_6H_5O_3NP = C_6H_5 \cdot O \cdot PO(OH) \cdot NH_2$  (S. 180). B. Das Bariumsalz entsteht durch Verseifen von Phosphorsäure-diphenylesteramid mit heißem Barytwasser (STOKES, Am. 15, 202; EPHRAIM, B. 44, 633). —  $Ba(C_6H_5O_3NP)_2 + H_2O$ . Schuppen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — Cinchoninsalz  $C_{18}H_{15}ON_2 + C_6H_5O_3NP$ . Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: ca. 194°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +11,45° (in Wasser; p = 4,2) (E.).

**Phosphorsäure-diphenylester-amid**  $C_{12}H_{11}O_3NP = (C_6H_5 \cdot O)_2PO \cdot NH_2$  (S. 180). B. Aus Phosphorsäure-diphenylester-chlorid und konz. wäBr.-alkoh. Ammoniak (EPHRAIM, B. 44, 633). — Gibt bei der Verseifung mit wäBr. Ammoniak (STOKES, Am. 15, 202) oder mit Barytwasser (St.; E.) Phosphorsäure-monophenylester-monoamid.

**Phosphorsäure-diphenylester-äthylamid**  $C_{14}H_{15}O_3NP = (C_6H_5 \cdot O)_2PO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus Phosphorsäure-dichlorid-äthylamid und Phenol in alkal. Lösung (MICHAELIS, A. 407, 295). —  $Kp_{11}$ : 205°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**Phosphorsäure-diphenylester-propylamid**  $C_{15}H_{17}O_3NP = (C_6H_5 \cdot O)_2PO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Phosphorsäure-dichlorid-propylamid und Phenol in alkal. Lösung (MICHAELIS, A. 407, 296). — Gelbliches Öl.  $Kp_8$ : 208°.



**Phosphorsäure-diphenylester-isobutylamid**  $C_{12}H_{20}O_3NP = (C_6H_5 \cdot O)_2PO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-isobutylamid und Phenol in alkal. Lösung (MICHAELIS, A. 407, 296). — Nadeln. F: 58°.  $Kp_{11}$ : 218°.

**Phosphorsäure-monophenylester-monohydrazid**  $C_6H_5O_3N_2P = C_6H_5 \cdot O \cdot PO(OH) \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Durch kurzes Erwärmen von Phosphorsäure-diphenylester-hydrazid mit NaOH und wenig Wasser oder durch Kochen mit konzentriertem Ammoniak oder mit 10%iger Barytlauge (EPHRAIM, SACKHEIM, B. 44, 3417). —  $NH_2C_6H_5O_3N_2P$ . Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $NaC_6H_5O_3N_2P$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba(C_6H_5O_3N_2P)_2$ . Blättrige Krystalle (aus Wasser). Leichtlich leicht löslich in Alkohol. —  $Pb(C_6H_5O_3N_2P)_2$ .

**Phosphorsäure-diphenylester-hydrazid**  $C_{12}H_{12}O_3N_2P = (C_6H_5 \cdot O)_2PO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Phosphorsäure-diphenylester-chlorid und Hydrazinhydrat in Alkohol (EPHRAIM, SACKHEIM, B. 44, 3417). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 112°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt symm. Hydrazindiphosphorsäure-tetraphenylester (s. u.). Liefert bei der Verseifung mit Alkalien je nach den Bedingungen Phosphorsäure-monophenylester-monohydrazid oder Phosphorsäure-monohydrazid.

**symm. Hydrazindiphosphorsäure-tetraphenylester**  $C_{24}H_{12}O_6N_4P_2 = (C_6H_5 \cdot O)_2PO \cdot NH \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Phosphorsäure-diphenylester-hydrazid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (EPHRAIM, SACKHEIM, B. 44, 3421). — Mikroskopische Nadeln (aus absol. Alkohol). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in absol. Alkohol. — Beim Kochen mit wäBr. Alkohol wird Hydrazin abgespalten.

**Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester, O.O-Diphenyl-thiophosphat**  $C_{12}H_{11}O_3SP = (C_6H_5 \cdot O)_2PS \cdot OH$  (*S.* 181).  $NaC_{12}H_{11}O_3SP = (C_6H_5 \cdot O)_2PS \cdot ONa$ . *B.* Aus Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid und alkoh. Natronlauge (PISTCHIMUKA, Ж. 44, 1505; C. 1913 I, 1583). Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser. —  $NaC_{12}H_{11}O_3SP = (C_6H_5 \cdot O)_2PO \cdot SNa$ . Zur Konstitution vgl. P., Ж. 44, 1504. *B.* Aus Thiophosphorsäure-O.O.O-triphenylester und Natriummethylat in Methanol (P., Ж. 44, 1486; C. 1913 I, 1582). Zerfließliche Nadeln (aus Methanol + Äther). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther. —  $AgC_{12}H_{11}O_3SP = (C_6H_5 \cdot O)_2PO \cdot SAg$ . *B.* Aus Thiophosphorsäure-O.O.O-triphenylester und  $AgNO_3$  in Alkohol (P., Ж. 44, 1465; J. pr. [2] 84, 752). Prismen. Zersetzt sich im Licht und schmilzt dann bei ca. 300°. —  $Pb(C_{12}H_{11}O_3SP)_2 = [(C_6H_5 \cdot O)_2PS \cdot O]_2Pb$ . *B.* Aus dem Salz  $(C_6H_5 \cdot O)_2PS \cdot ONa$  und Bleiacetat in Wasser (P., Ж. 44, 1505; C. 1913 I, 1583). Prismen (aus Alkohol). F: 112°. Unlöslich in Äther. —  $Pb(C_{12}H_{11}O_3SP)_2 = [(C_6H_5 \cdot O)_2PO \cdot S]_2Pb$ . *B.* Aus dem Salz  $(C_6H_5 \cdot O)_2PO \cdot SNa$  und Bleiacetat in Methanol (P., Ж. 44, 1504; C. 1913 I, 1583). Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther.

**Thiophosphorsäure - O.O.O - triphenylester, O.O.O - Triphenyl - thiophosphat**  $C_{18}H_{15}O_3SP = (C_6H_5 \cdot O)_3PS$  (*S.* 181). *B.* [Aus Triphenylphosphit ... (ANSCHÜTZ, EMERY, A. 253, 118); PISTCHIMUKA, Ж. 44, 1434; C. 1913 I, 1581]. — F: 53°. — Liefert mit Natriummethylat in Methanol das Salz  $(C_6H_5 \cdot O)_3PO \cdot SNa$  (s. bei O.O-Diphenyl-thiophosphat) und Anisol (P., Ж. 44, 1486; C. 1913 I, 1582), mit  $AgNO_3$  in Alkohol das Salz  $(C_6H_5 \cdot O)_3PO \cdot SAg$  und o-Nitrophenol (P., Ж. 44, 1465; J. pr. [2] 84, 752).

**Thiophosphorsäure - O.O - diphenylester - chlorid**  $C_{12}H_{10}O_2ClSP = (C_6H_5 \cdot O)_2PSCl$  (*S.* 181). *B.* [Aus Phosphorsäure-diphenylester-chlorid ... (ANSCHÜTZ, EMERY, A. 253, 117); EPHRAIM, B. 44, 634; STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 76]. — Nadeln (aus Alkohol). F: 68° (E.; St., G.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform,  $CS_2$  und Essigester (E.).

**Thiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid**  $C_6H_5OCl_2SP = C_6H_5 \cdot O \cdot PSCl_2$  (*S.* 181). *B.* [Durch Erhitzen von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid ... (ANSCHÜTZ, EMERY, A. 253, 116); EPHRAIM, B. 44, 3414]. — Schwach, aber unangenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ : 133°. Unlöslich in Wasser, mit Alkohol mischbar. — Wird durch Salpetersäure (D: 1,40) beim Erwärmen unter Bildung von Phosphorsäurephenylester bzw. -nitrophenylester gelöst, durch rote rauchende Salpetersäure unter Verpuffung zersetzt.

**Thiophosphorsäure - O.O - diphenylester - bromid**  $C_{12}H_{10}O_2BrSP = (C_6H_5 \cdot O)_2PSBr$ . *B.* Beim Erhitzen von Phosphorsäure-diphenylester-bromid mit Schwefel auf 160° (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 80). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72,5°.  $Kp_{11}$ : ca. 200° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

**Thiophosphorsäure - O - phenylester - dibromid**  $C_6H_5OBr_2SP = C_6H_5 \cdot O \cdot PSBr_2$ . *B.* Aus Phosphorsäure-phenylester-dibromid und Schwefel bei 150—160° (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 79). — Gelbliche Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ : 156—157°. Löslich in Alkohol und Äther. — Trübt sich beim Aufbewahren. Wird durch Wasser langsam zersetzt.

**Thiophosphorsäure-O-monophenylester-monoamid**  $C_6H_5O_2NSP = C_6H_5 \cdot O \cdot PS(OH) \cdot NH_2$  (*S.* 181). *B.* Durch Verseifung von Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-amid mit alkoh.

Natronlauge (EPHRAIM, *B.* **44**, 636). —  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NSP} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schuppen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. Reaktionen mit Schwermetallsalzen: E. — Cinchoninsalz  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NSP}$ . Glasklare, spröde Masse.  $[\alpha]_D^{20}$ : +11,06° (in Alkohol;  $p = 1,6$ ).

**Thiophosphorsäure - O.O - diphenylester - amid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NSP} = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O})_2\text{PS}\cdot\text{NH}_2$  (*S.* 181). *B.* Aus Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid und konz. Ammoniak in absol. Alkohol (EPHRAIM, *B.* **44**, 635). — *F.*: 112°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge Thiophosphorsäure-O-monophenylester-monoamid.

**Thiophosphorsäure - O - phenylester - diamid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{SP} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{PS}(\text{NH}_2)_2$  (*S.* 181). *B.* (Durch Einw. von konz. Ammoniak .... (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1103); EPHRAIM, *B.* **44**, 3415). — *F.*: 118°. — Gibt mit KOH und wenig Wasser Thiophosphorsäurediamid. Wird durch rauchende Salpetersäure heftig zersetzt.

**Thiophosphorsäure - O.O - diphenylester - hydrazid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{SP} = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O})_2\text{PS}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Aus Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid und Hydrazinhydrat (STRECKER, GROSSMANN, *B.* **49**, 76). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 62—63°.

**Selenophosphorsäure-O.O.O-triphenylester, O.O.O-Triphenyl-selenophosphat**  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{PSe} = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O})_3\text{PSe}$ . *B.* Aus Triphenylphosphit und Selen bei ca. 240° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* **49**, 78). Bei längerem Erhitzen von Selenophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid auf 180° (St., G., *B.* **49**, 77). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 73—74°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol.

**Selenophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{ClPSe} = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O})_2\text{PSeCl}$ . *B.* Beim Erhitzen von Phosphorsäure-diphenylester-chlorid mit Selen auf etwa 260°, neben wenig Selenophosphorsäure-O.O.O-triphenylester (STRECKER, GROSSMANN, *B.* **49**, 77). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 59—59,5°.  $\text{Kp}_{11}$ : ca. 200° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und  $\text{CCl}_4$ , unlöslich in Wasser. — Färbt sich an Licht und Luft langsam rosa. Beim Erhitzen auf 180° entstehen Selenophosphorsäure-O.O.O-triphenylester,  $\text{PCl}_3$ , Phosphor und Selen.

**Selenophosphorsäure-O.O-diphenylester-bromid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{BrPSe} = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O})_2\text{PSeBr}$ . *B.* Beim Erhitzen von Phosphorsäure-diphenylester-bromid mit Selen auf etwa 190° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* **49**, 80). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 64—65°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol, schwer in Eisessig und Ligroin.

**Selenophosphorsäure-O.O-diphenylester-amid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NPSe} = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O})_2\text{PSe}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Aus Selenophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid und konz. Ammoniak in Alkohol (STRECKER, GROSSMANN, *B.* **49**, 78). — Krystalle (aus  $\text{CCl}_4$ ). *F.*: 78°.

**Selenophosphorsäure-O.O-diphenylester-hydrazid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{PSe} = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O})_2\text{PSe}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Aus Selenophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid und Hydrazinhydrat (STRECKER, GROSSMANN, *B.* **49**, 78). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 68°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und  $\text{CCl}_4$ .

### Substitutionsprodukte des Phenols.

#### a) Fluor-Derivate des Phenols.

**2-Fluor-phenol, o-Fluor-phenol**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OF} = \text{C}_6\text{H}_4\text{F}\cdot\text{OH}$ . *B.* Durch Diazotieren von o-Amino-phenol in 70%iger Fluorwasserstoffsäure und Zersetzen des Diazoniumsalzes durch Erwärmen (SWARTS, *Bl. Acad. Belg.* **1913**, 255; *C.* **1913** II, 760). Durch Erhitzen von o-Fluor-phenetol mit  $\text{AlCl}_3$  auf 110° (*S.*). — *F.*: 16,1°.  $\text{Kp}$ : 151—152°. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 705,26 kcal/Mol (*S.*, *C.* **1913** II, 1964; *R.* **32**, 69; vgl. SWIETOSLAWSKI, BOBŃSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 546). Ziemlich löslich in Wasser. Ist stärker sauer als p-Fluor-phenol.

**Äthyl-[2-fluor-phenyl]-äther, o-Fluor-phenetol**  $\text{C}_8\text{H}_7\text{OF} = \text{C}_6\text{H}_4\text{F}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Diazotieren von o-Phenetidin in 70%iger Fluorwasserstoffsäure und Zersetzen des Diazoniumsalzes durch Erwärmen, neben Phenetol (SWARTS, *Bl. Acad. Belg.* **1913**, 261; *C.* **1913** II, 760). Aus o-Fluor-phenol, Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (*S.*). — *F.*: —16,7°.  $\text{Kp}$ : 171,4°. — Gibt beim Erhitzen mit  $\text{AlCl}_3$  auf 110° o-Fluor-phenol.

**3-Fluor-phenol, m-Fluor-phenol**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OF} = \text{C}_6\text{H}_4\text{F}\cdot\text{OH}$ . *B.* Durch Eintragen einer Lösung von m-Fluor-benzoldiazoniumsulfat in ein siedendes Gemisch von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Schwefelsäure (SWARTS, *Bl. Acad. Belg.* **1913**, 253; *C.* **1913** II, 760). — Durchdringend riechende, prismatische Krystalle. *F.*: 13,7°.  $\text{Kp}$ : 177,8°;  $\text{Kp}_{70}$ : 108°. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 696,11 kcal/Mol (*S.*, *C.* **1913** II, 1964; *R.* **32**, 70; vgl. SWIETOSLAWSKI, BOBŃSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 546). — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 3-Fluor-x-x-dinitro-phenol und 2.4.6-Trinitro-resorcin (SWARTS, *C.* **1913** II, 760).

Äthyl-[3-fluor-phenyl]-äther, m-Fluor-phenetol  $C_8H_9OF = C_6H_4F \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus m-Fluor-phenol, Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (SWARTS, *Bl. Acad. Belg.* 1913, 262; *C.* 1913 II, 760). — Flüssigkeit. Riecht wie Phenetol.  $Kp_{755}^{\text{mm}}$ : 171,4°.  $D_{20}^{25}$ : 1,0716. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1019,4 kcal/Mol (S., *C.* 1913 II, 1964; *R.* 32, 72; vgl. SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* 24, 547).  $n_D^{20}$ : 1,4847 (SWARTS, *C.* 1913 II, 760).

4-Fluor-phenol, p-Fluor-phenol  $C_6H_5OF = C_6H_4F \cdot OH$  (*S.* 183). *B.* (Durch Diazotieren von p-Fluor-anilin ... (WALLACH, HEUSLER, *A.* 243, 228); RINKES, *C.* 1912 II, 1441). Durch Erhitzen von p-Fluor-phenetol (SWARTS, *Bl. Acad. Belg.* 1913, 251; *C.* 1913 II, 760) oder p-Fluor-anisol (R., *C.* 1914 II, 1432) mit  $AlCl_3$ . — Existiert in zwei Formen. Die stabile Form bildet Nadeln;  $F$ : 48° (S.);  $E$ : 46,5°;  $Kp_{13}$ : 81,5° (R.); Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 696,4 kcal/Mol (S., *C.* 1913 II, 1964; *R.* 32, 71; vgl. SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* 24, 546). Sie geht bei der Destillation in die instabile Form (Tafeln,  $F$ : 28,5°) über, die sich beim Aufbewahren wieder in die stabile Form umwandelt (SWARTS). — Gibt mit verd. Salpetersäure 4-Fluor-2-nitro-phenol (SWARTS).

Methyl-[4-fluor-phenyl]-äther, p-Fluor-anisol  $C_7H_7OF = C_6H_4F \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Durch Diazotieren von p-Anisidin in rauchender Fluorwasserstoffsäure und Eintragen der Diazoniumsalz-Lösung in heiße Fluorwasserstoffsäure (RINKES, *C.* 1914 I, 2036). Aus p-Fluor-phenol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (SWARTS, *R.* 35, 137; vgl. R., *C.* 1914 II, 1432). —  $F$ : —43,5°;  $Kp_{767}$ : 157,1° (R.). — Gibt mit  $HNO_3$  in Acetanhydrid 4-Fluor-2-nitro-anisol (S.).

Äthyl-[4-fluor-phenyl]-äther, p-Fluor-phenetol  $C_8H_9OF = C_6H_4F \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 183). Das im *Hptw.* beschriebene Präparat von VALENTINER, SCHWARZ hat hauptsächlich aus p-Chlor-phenetol bestanden (SWARTS, *Bl. Acad. Belg.* 1913, 264<sup>1)</sup>). — *B.* Durch Diazotieren von p-Phenetidin in konz. Fluorwasserstoffsäure und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung (SWARTS, *Bl. Acad. Belg.* 1913, 263; *C.* 1913 II, 760). — Farblose Flüssigkeit.  $F$ : —8,5°;  $Kp_{766}$ : 172,3°;  $D_{20}^{25}$ : 1,0715 (S., *C.* 1913 II, 760). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1022,65 kcal/Mol (S., *C.* 1913 II, 1964; *R.* 32, 74; vgl. SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* 24, 547).  $n_D^{25}$ : 1,4826 (S., *C.* 1913 II, 760). Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in Lösung: PURVIS, *Soc.* 107, 661. — Gibt bei der Nitrierung mit  $N_2O_5$  in Acetanhydrid bei —5° 4-Fluor-2-nitro-phenetol, bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge 4-Fluor-2,6-dinitro-phenol (S., *C.* 1913 II, 760).

#### b) Chlor-Derivate des Phenols.

2-Chlor-phenol, o-Chlor-phenol  $C_6H_5OCl = C_6H_4Cl \cdot OH$  (*S.* 183). *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Phenol bei Temperaturen zwischen 40° und 155° entstehen ungefähr gleiche Mengen o- und p-Chlor-phenol (HOLLEMAN, RINKES, *C.* 1910 II, 304; *R.* 30, 86). Aus o-Dichlor-benzol beim Erhitzen mit NaOH und Methanol auf 190—195° (Chem. Werke Iohendorf, D. R. P. 281175; *C.* 1915 I, 180; *Frdl.* 12, 155), mit Natriummethylat und Methanol auf 180° (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* 35, 18, 27), mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 200° in Gegenwart von Kupfer (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 284533; *C.* 1915 II, 168; *Frdl.* 12, 157). Neben Brenzcatechin beim Erhitzen von o-Dichlorbenzol mit NaOH,  $Ba(OH)_2$  und wenig KI und Kupfer in wäßr. Alkohol (B. & S., D. R. P. 286266; *C.* 1915 II, 566; *Frdl.* 12, 158). — *Darst.* Man diazotiert o-Chlor-anilin in schwefelsaurer Lösung und trägt die Diazoniumsulfat-Lösung in 65%ige Schwefelsäure ein, die man auf 140° erwärmt hat (HOLLEMAN, RINKES, *C.* 1910 I, 1502; *R.* 30, 80). Zur Darstellung aus Phenol und Chlor in  $CCl_4$  (LOSSEN, D. R. P. 155631; *C.* 1904 II, 1486) vgl. GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* 38, 1601. — o-Chlor-phenol riecht jodoformartig; Geruchstärke einer wäßr. Lösung: HOLLEMAN, *R.* 37, 106.  $E$ : 8,7° (HOLLEMAN, RINKES, *R.* 30, 81).  $D_4^{25}$ : 1,2410 (DOBROSSERDOW, *Ж.* 43, 118; *C.* 1911 I, 954);  $D^{25}$ : 1,235;  $D^{20}$ : 1,210;  $D^{20}$ : 1,203 (THOLE, *Soc.* 97, 2601; TH., MUSSELL, DUNSTAN, *Soc.* 103, 1114);  $D$  zwischen 0° (1,2741) und 150° (1,1028): BRAMLEY, *Soc.* 109, 445, 447. Viskosität bei 25°: 0,0411, bei 45°: 0,0225, bei 50°: 0,02015 g/cm sec (TH.; TH., M., D.); zwischen 0° (0,1079 g/cm sec) und 150° (0,00546 g/cm sec): BR. Spezifische Wärme zwischen 0° und 20°: 0,386, zwischen 0° und 100°: 0,411 cal/g (BR., *Soc.* 109, 511, 513).  $n_D^{25}$ : 1,5473 (H., R., *C.* 1910 II, 304; *R.* 30, 86). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, Mc CLELAND, *Soc.* 103, 1094; der alkoh. Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 39. Fluoreszenz der alkoh. Lösung im Ultraviolett: L., v. E. Dielektr.-Konst. bei 19°: 8,2 ( $\lambda = 60$  cm) (DOBROSSERDOW, *Ж.* 43, 118; *C.* 1911 I, 954). Elektrische Doppelbrechung von unverdünnten o-Chlor-phenol: LEISEZ, *Abh. Deutsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], *S.* 69; von Lösungen in Benzol: LIEFFMANN, *Z. El. Ch.* 17,

<sup>1)</sup> Dasselbe gilt anscheinend auch für das von PASCAL (*C. r.* 152, 1010) und COTTON, MOUTON (*A. ch.* [8] 28, 217) auf magnetische Eigenschaften untersuchte Präparat, das nach C., M. (*A. ch.* [8] 28, 216)  $n_D^{25}$ : 1,5157;  $n_D^{20}$ : 1,5204;  $n_D^{15}$ : 1,5325 aufwies.

15. Thermische Analyse der binären Systeme mit p-Chlor-phenol: H., R., *R.* 30, 84; mit Aceton (s. u.), Anilin, Dimethylanilin, Benzhydrylamin, Chinolin und Pyridin: BR., *Soc.* 109, 480. Dichte und Viscosität von Gemischen mit Alkohol und Isoamylacetat: TH., *Soc.* 97, 2601; vgl. HILDITCH, DUNSTAN, *Z. El. Ch.* 17, 931; mit Aceton, Anilin, Dimethyl-anilin, Benzhydrylamin, Pyridin und Chinolin: BR., *Soc.* 109, 445; mit Anilin und Phenylhydrazin: TH., M., D., *Soc.* 103, 1114. Wärmetönung beim Mischen mit Aceton, Dimethyl-anilin, Pyridin und Chinolin und spezifische Wärme der entstehenden Gemische: BR., *Soc.* 109, 509. Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 75.

o-Chlor-phenol liefert beim Erhitzen mit wäbr. Natronlauge, Sodalösung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 269544; *C.* 1914 I, 591; *Frdl.* 11, 190) oder  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 249939; *C.* 1912 II, 655; *Frdl.* 10, 1330) auf 160—200° in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen Brenzcatechin. Liefert mit  $\text{SOCl}_2$  in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  3,3'-Dichlor-4,4'-dioxy-diphenylsulfoxyd (GAZDAR, SMILES, *Soc.* 97, 2252). Gibt mit Benzophenon-chlorid in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  in warmem Benzol  $\alpha,\alpha$ -Bis-[2-chlor-phenoxy]-diphenylmethan, in kaltem  $\text{CS}_2$  3-Chlor-4-oxy-triphenylcarbinol (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* 38, 1602). Gibt mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigester und  $\text{P}_2\text{O}_5$  8-Chlor-2,3-dimethyl-chromon (SIMONIS, SCHUMANN, *B.* 50, 1145). Reagiert mit Äthylenoxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in alkoh. Lösung unter Bildung von Äthylenglykol-mono-[2-chlor-phenyl]-äther; Geschwindigkeit dieser Reaktion und der analogen Reaktion mit Propylenoxyd bei 70°: BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123, 2136.

Verbindung von o-Chlor-phenol mit Aceton  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: -39,8° (BRAMLEY, *Soc.* 109, 491). Bildet Eutektika mit Aceton (7,2 Mol.-% o-Chlor-phenol, F: -97,1°) und mit o-Chlor-phenol (62,4 Mol.-% o-Chlor-phenol, F: -47,6°).

$\text{Img} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ . B. Aus o-Chlor-phenol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHERLINZEW, *Ж.* 45, 869; *C.* 1914 I, 627); Wärmetönung dieser Reaktion: Tsch., *Ж.* 45, 1919; *C.* 1914 I, 1827. Fest. Bildet Additionsverbindungen mit o-Chlor-phenol; Wärmetönung bei der Einw. von 1 und 2 Mol o-Chlor-phenol in Benzol: Tsch.

Methyl-[2-chlor-phenyl]-äther, o-Chlor-anisol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 184). B. Aus o-Nitro-anisol und Thionylchlorid bei 180—200°, neben 2,4,6-Trichlor-phenol und anderen Produkten (H. MEYER, *M.* 36, 726). — Riecht ähnlich wie Acetophenon (HOLLEMAN, *R.* 37, 104).

Äthylenglykol-mono-[2-chlor-phenyläther],  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2-chlor-phenoxy]-äthan  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . B. Aus o-Chlor-phenol und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2136). —  $\text{Kp}_{25}$ : 159—161°.

Äthylenglykol-[2-chlor-phenyläther]-carbaminat, Carbamidsäure- $\beta$ -(2-chlor-phenoxy)-äthylester  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus Äthylenglykol-mono-[2-chlor-phenyl]-äther durch Umsetzung mit Phosgen in Gegenwart von Dimethylanilin und Behandlung des entstandenen Chlorameisensäureesters mit wäbr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 269938; *C.* 1914 I, 828; *Frdl.* 11, 951). — F: 116°.

Glycerin- $\alpha$ -[2-chlor-phenyläther],  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\gamma\gamma$ -[2-chlor-phenoxy]-propan  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (vgl. *S.* 185). B. Aus Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin und o-Chlor-phenol in alkal. Lösung (POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 219325; *C.* 1910 I, 974; *Frdl.* 9, 996). — Nadeln (aus Benzol). F: 65°.  $\text{Kp}_{19}$ : 250°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Äther.

Diglykolsäure-bis-[2-chlor-phenylester]  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Cl}_2 = (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2\text{O}$ . B. Aus Diglykolsäuredichlorid und o-Chlor-phenol in alkal. Lösung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 223305; *C.* 1910 II, 349; *Frdl.* 10, 1085). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Phosphorsäure-[2-chlor-phenylester]-dichlorid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{P} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{POCl}_2$ . B. Aus Phosphorsäure-[2-chlorsulfonyl-phenylester]-dichlorid und  $\text{PCl}_5$  bei 150° (ANSCHÜTZ, *A.* 415, 68). — Hellgelbes Öl.  $\text{Kp}_{15}$ : 135—137°. — Liefert beim Kochen mit Wasser o-Chlor-phenol. Gibt mit  $\text{PCl}_5$  bei 250° o-Dichlor-benzol.

3-Chlor-phenol, m-Chlor-phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{OH}$  (*S.* 185). B. Aus m-Dichlorbenzol und Natriummethyllat in Methanol bei ca. 180° (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* 35, 19, 27). — Zur Darst. aus m-Chlor-anilin vgl. H., RINKES, *R.* 30, 81. — Riecht ähnlich wie Phenol; Geruchsstärke einer wäbr. Lösung: HOLLEMAN, *R.* 37, 106. E: 32,8° (H., R., *C.* 1910 I, 1502; *R.* 30, 81).  $D_{20}^{25}$ : 1,268;  $D_{45}^{25}$ : 1,249;  $D_{60}^{25}$ : 1,237; Viscosität bei 25°: 0,1155; bei 45°: 0,04722; bei 50°: 0,0398 g/cmsec (THOLE, *Soc.* 97, 2601; TH., MUSSELL, DUNSTAN, *Soc.* 103, 1115).  $n_D^{25}$ : 1,5565 (H., R., *C.* 1910 II, 304; *R.* 30, 86). Ultraviolettes Absorptions-

spektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, MC CLELAND, *Soc.* 103, 1093. Dichte und Viskosität von Gemischen mit Alkohol und Isoamylacetat: TH., *Soc.* 97, 2601; vgl. HILDITCH, DUNSTAN, *Z. El. Ch.* 17, 931; von Gemischen mit Anilin: TH., M., D., *Soc.* 103, 1115. Elektrische Doppelbrechung von benzolischen Lösungen: LIFFMANN, *Z. El. Ch.* 17, 15. Ultraviolettes Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 75. — Gibt mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigester und  $P_2O_5$  7-Chlor-2,3-dimethylchromon und (nicht isoliertes) 5-Chlor-2,3-dimethyl-chromon (SIMONIS, SCHUEHMANN, *B.* 50, 1146). Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol bei 70°: BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123. —  $IMg \cdot O \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus m-Chlor-phenol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, *Ж.* 45, 870; *C.* 1914 I, 627); Wärmetönung dieser Reaktion: TSCH., *Ж.* 45, 1919; *C.* 1914 I, 1827. Fest. Bildet Komplexverbindungen mit m-Chlor-phenol; Wärmetönung bei der Umsetzung mit 1, 2 und 3 Mol m-Chlor-phenol in Benzol: TSCH.

**Methyl-[3-chlor-phenyl]-äther, m-Chlor-anisol**  $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 185). Riecht wie Anisol (HOLLEMAN, *R.* 37, 104).

**Äthylenglykol-mono-[3-chlor-phenyläther],  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[3-chlor-phenoxy]-äthan**  $C_8H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus m-Chlor-phenol und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2136). —  $Kp_{760}$ : 163—164°.

**4-Chlor-phenol, p-Chlor-phenol**  $C_6H_5OCl = C_6H_4Cl \cdot OH$  (*S.* 186). B. Entsteht bei der Einw. von Chlor auf Phenol bei Temperaturen zwischen 40° und 155°, neben ungefähr gleichen Mengen o-Chlor-phenol (HOLLEMAN, RINKES, *C.* 1910 II, 304; *R.* 30, 86). Aus p-Dichlor-benzol beim Erhitzen mit Natriummethylat und Methanol auf 180° (H., DE MOOY, *R.* 35, 18, 27; DE LANGE, *R.* 38, 104) oder mit NaOH und Methanol auf 190—195° (Chem. Werke Iehendorf, D. R. P. 281175; *C.* 1915 I, 180; *Frdl.* 12, 155). Aus p-Chlor-anisol und Natriummethylat in Methanol bei ca. 180° (DE L.). Man erhitzt das Calciumsalz der 2,5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) bei Gegenwart von Kupfer mit Kalkmilch auf 200—220° und hydrolysiert die entstandene Chlorphenolsulfonsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286266; *C.* 1915 II, 566; *Frdl.* 12, 158). — Über Darst. aus p-Chlor-anilin vgl. H., R., *R.* 30, 83. — Riecht phenolartig; Geruchsstärke einer wäsr. Lösung: H., *R.* 37, 106. E: 42,9° (H., R., *C.* 1910 I, 1502; *R.* 30, 83).  $D^{25}_D$ : 1,260;  $D^{25}_D$ : 1,244; Viskosität bei 45°: 0,06018; bei 50°: 0,0499 g/cm sec (THOLE, *Soc.* 97, 2601; TH., DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* 103, 1115).  $n_D^{25}$ : 1,5579 (H., R., *C.* 1910 II, 304; *R.* 30, 86). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, MC CLELAND, *Soc.* 103, 1093. Thermische Analyse des Systems mit o-Chlor-phenol (Eutektikum bei —20,2° und ca. 38% p-Chlor-phenol): H., R., *R.* 30, 84. Dichte und Viskosität von Gemischen mit Alkohol und Isoamylacetat: TH., *Soc.* 97, 2601; vgl. HILDITCH, DUNSTAN, *Z. El. Ch.* 17, 931; von Gemischen mit Anilin: TH., M., D., *Soc.* 103, 1115. Brechungsvermögen von Lösungen in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: HANTZSCH, MEISENBURG, *B.* 43, 97. Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 75. — Elektrische Leitfähigkeit von p-Chlor-phenol in Wasser: CALCAGNI, *G.* 45 II, 366. Elektrische Doppelbrechung benzolischer Lösungen: LIFFMANN, *Z. El. Ch.* 17, 15. Zerstäubungs-Elektrizität von p-Chlor-phenol enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] 51, 539. Wirkung von p-Chlor-phenol auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Diazoessigesters: CALCAGNI, *G.* 45 II, 365.

p-Chlor-phenol spaltet bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung das Chlor quantitativ als HCl ab (KELBER, *B.* 50, 309). Liefert mit der berechneten Menge Brom in Eisessig 4-Chlor-2,6-dibrom-phenol (HUNTER, JOYCE, *Am. Soc.* 39, 2643). Beim Ansäuern einer mit Jod und KIO<sub>3</sub> versetzten alkal. Lösung entsteht 4-Chlor-2,6-dijod-phenol (H., J.). Liefert in  $CS_2$ -Lösung mit  $SnCl_4$  5,5'-Dichlor-2,2'-dioxy-diphenylsulfid und wenig 5,5'-Dichlor-2,2'-dioxy-diphenyltrisulfid; die Ausbeute an letzterem steigt bei Verwendung von  $S_2Cl_2$ , besonders in Gegenwart von Schwefel (RIEHTER, *B.* 49, 1024). Gibt mit  $SOCl_2$  in Gegenwart von Pyridin in Benzol Bis-[4-chlor-phenyl]-sulfid (*S.* 102) (R., *B.* 49, 2344; BASF, D. R. P. 303033; *C.* 1918 I, 499; *Frdl.* 13, 254), in Gegenwart von  $AlCl_3$  in  $CS_2$  5,5'-Dichlor-2,2'-dioxy-diphenylsulfoxyd (Syst. No. 553) (GAZDAR, SMILES, *Soc.* 97, 2251). p-Chlor-phenol gibt mit  $\frac{1}{2}$  Mol  $PCl_5$  bei 150° Tris-[4-chlor-phenyl]-phosphit (MICHAELIS, ROCHOLL, *B.* 31, 1053), mit einem großen Überschuss an  $PCl_5$  bei 100° Phosphorigsäure-bis-[4-chlor-phenylester]-chlorid und Phosphorigsäure-[4-chlor-phenylester]-dichlorid (STROCKE, GROSSMANN, *B.* 49, 85). Die bei der Einw. von  $PSCl_3$  auf p-Chlor-phenol entstehenden Reaktionsprodukte (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* 31, 1108) haben nicht die von AU., H. angenommenen Konstitutionsformeln (Str., Gr., *B.* 49, 72, 86). Liefert bei kurzem Erhitzen mit Lithium auf 220° und nachfolgendem Behandeln mit Wasser Phenol (SPENCE, PRICE, *Soc.* 97, 388); beim Erhitzen mit Calcium auf 160° entsteht 4-Oxy-phenylcalciumchlorid (Syst. No. 2337a), das bei Behandlung mit Wasser ebenfalls in Phenol über-

geht (Sp., Pr.). p-Chlor-phenol gibt in Kupfergefäßen mit Kalilauge bei 195° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 269544; C. 1914 I, 591, *Frdl.* 11, 190) oder mit Ba(OH)<sub>2</sub> und Wasser bei 170—195° (BAYER & Co., D. R. P. 249939; C. 1912 II, 655; *Frdl.* 10, 1330) Hydrochinon. Beim Erwärmen von p-Chlor-phenol mit schwefelsaurer HgSO<sub>4</sub>-Lösung und Neutralisieren mit Natronlauge entsteht 4-Chlor-2 (oder 3)-hydroxymercuri-phenol (BAYER & Co., D. R. P. 234851; C. 1911 I, 1769; *Frdl.* 10, 1272). p-Chlor-phenol gibt mit CCl<sub>4</sub>, KOH und Alkohol bei 140° (HASSE, B. 10, 2190) oder mit CCl<sub>4</sub> und Natronlauge in Gegenwart von Kupfer bei Siedetemperatur (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; C. 1913 I, 1641; *Frdl.* 11, 208) 5 Chlor-2-oxy-benzoesäure. Gibt mit α-Methyl-acetessigsäureäthylester in Gegenwart von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 6-Chlor-2,3-dimethyl-chromon und reagiert analog mit α-Äthyl-acetessigsäureäthylester (SIMONIS, SCHUHMAN, B. 50, 1144). Liefert in Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit Oxaleessigsäurediäthylester 6-Chlor-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester, mit Acetondicarbon-säurediäthylester 6-Chlor-cumarin-essigsäure-(4)-äthylester (DEY, Soc. 107, 1642, 1644). Reagiert mit Äthylenoxyd analog o-Chlor-phenol; Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol bei 70°: BOYD, MARLE, Soc. 105, 2123.

KO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl + 2HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl. B. Man erwärmt 38,4 Tle. p-Chlor-phenol mit 30 Tln. Benzol und 5,6 Tln. KOH (SCHÜLKE & MAYR, FLEMMING, D. R. P. 247410; C. 1912 II, 165; *Frdl.* 11, 1212). Krystalle. — 1Mg·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl. B. Aus p-Chlor-phenol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, Ж. 45, 870; C. 1914 I, 627); Wärmetönung dieser Reaktion: Tsch., Ж. 45, 1919; C. 1914 I, 1827. Zäh Masse. Gibt mit p-Chlor-phenol Komplexverbindungen; Wärmetönung der Reaktion mit 1, 2 und 3 Mol p-Chlor-phenol in Benzol: Tsch.

Methyl-[4-chlor-phenyl]-äther, p-Chlor-anisol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCl = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·O·CH<sub>3</sub> (S. 186). Riecht ähnlich wie Anethol (HOLLEMAN, R. 37, 104). — Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Natrium-methylat in Methanol auf 176° p-Chlor-phenol (DE LANGE, R. 38, 103).

Äthyl - [4 - chlor - phenyl] - äther, p - Chlor - phenetol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCl = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (S. 187). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5180; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,5227; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,5349 (COTTON, MOUTON, A. ch. [8] 28, 216). Magnetische Doppelbrechung: C., M.

Allyl-[4-chlor-phenyl]-äther C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCl = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·O·CH<sub>2</sub>:CH:CH<sub>2</sub>. B. Aus p-Chlor-phenol und Allylbromid bei Gegenwart von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Aceton (CLAISEN, EISLEB, A. 401, 36). — Flüssigkeit von starkem Anisgeruch. Kp<sub>12</sub>: 106—107°. D<sub>15</sub><sup>2</sup>: 1,131. — Geht beim Sieden unter gewöhnlichem Druck in 5-Chlor-2-oxy-1-allyl-benzol über.

Phenyl-[4-chlor-phenyl]-äther, 4-Chlor-diphenyläther C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>OCl = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·O·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Diphenyläther und Chlor in CCl<sub>4</sub> bei Gegenwart von Jod, neben 4,4'-Dichlor-diphenyläther (MAILHE, MURAT, C. r. 154, 602; Bl. [4] 11, 329). — Kp: 284—285°. D<sub>15</sub><sup>2</sup>: 1,2026. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,599. — Geht beim Überleiten über Nickel im Wasserstoffstrom bei 350° in Diphenyläther über. Gibt eine Magnesiumverbindung, die beim Behandeln mit Sauerstoff und verd. Säure Hydrochinonmonophenyläther liefert.

Bis-[4-chlor-phenyl]-äther, 4,4'-Dichlor-diphenyläther C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sup>1)</sup>. B. Neben 4-Chlor-diphenyläther aus Diphenyläther und Chlor in CCl<sub>4</sub> bei Gegenwart von Jod (MAILHE, MURAT, C. r. 154, 603; Bl. [4] 11, 330). — Kp: 312—314°. D<sub>11</sub><sup>2</sup>: 1,3164. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,611.

Äthylenglykol-mono-[4-chlor-phenyläther], α-Oxy-β-[4-chlor-phenoxy]-äthan C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH. B. Aus p-Chlor-phenol und Äthylenoxyd in Gegenwart von NaO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in Alkohol (BOYD, MARLE, Soc. 105, 2136). — Fast farblose Krystalle. F: ca. 28°.

Propylenglykol-β-[4-chlor-phenyläther], α-Oxy-β-[4-chlor-phenoxy]-propan C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·O·CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·OH. B. Aus Natrium-p-chlor-phenolat und β-Chlor-propylalkohol (aus Propylen und HOCl) bei 160° (BAYER & Co., D. R. P. 282991; C. 1915 I, 815; *Frdl.* 12, 690). — Kp<sub>18</sub>: 151—153°.

Glycerin-α-[4-chlor-phenyl]äther, α,β-Dioxy-γ-[4-chlor-phenoxy]-propan C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·O·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·OH (vgl. S. 187). B. Aus p-Chlor-phenol und Glycerin-α-monochlorhydrin in alkal. Lösung (POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 219325; C. 1910 I, 974; *Frdl.* 9, 998). — Geruchlos. Nadeln (aus Äther + Petroläther), Blättchen (aus Benzol). F: 80°. Kp<sub>18</sub>: 214—215°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Äther, kaltem Wasser und in Olivenöl.

Chloressigsäure-[4-chlor-phenylester] C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·O·CO·CH<sub>2</sub>Cl. B. Aus p-Chlor-phenol und Chloracetylchlorid bei 130—140° (FRIES, HASSELBACH, SCHRÖDER, A. 405, 368; vgl. JOHANNSEN, Diss. [Rostock 1898], S. 12). — F: 34° (J.), 36° (F., H., SCH.). Kp<sub>45</sub>: 181° (F., H., SCH.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub> auf 140—150° in 5,ω-Dichlor-2-oxy-acetophenon über (F., H., SCH.).

<sup>1)</sup> Zur Stellung der Chloratome vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, Soc. 1927, 1170.

**Diglykolsäure-bis-[4-chlor-phenylester]**  $C_{16}H_{12}O_5Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)_2O$ . *B.* Aus Diglykolsäuredichlorid und p-Chlor-phenol in alkal. Lösung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 223305; *C.* 1910 II, 349; *Frdl.* 10, 1085). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 130°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol und Äther.

**Schwefligsäure-bis-[4-chlor-phenylester]**, **Bis-[4-chlor-phenyl]-sulfid**  $C_{12}H_8O_2Cl_2S = (C_6H_4Cl \cdot O)_2SO$ . *B.* Aus p-Chlor-phenol und  $SOCl_2$  in Gegenwart von Pyridin in Benzol (RICHTER, *B.* 49, 2344; BASF, D. R. P. 303033; *C.* 1918 I, 499; *Frdl.* 13, 254). — Krystallinisch.  $Kp_{11}$ : 213—214° (geringe Zersetzung). — Wird durch Wasser sofort hydrolysiert.

**Phosphorigsäure-bis-[4-chlor-phenylester]-chlorid**  $C_{12}H_8O_2Cl_3P = (C_6H_4Cl \cdot O)_2PCl$ . *B.* Aus p-Chlor-phenol und überschüssigem  $PCl_3$  bei 100° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 85). —  $Kp_{11}$ : 225—227°.

**Phosphorigsäure-[4-chlor-phenylester]-dichlorid**  $C_6H_4OCl_2P = C_6H_4Cl \cdot O \cdot PCl_2$ . *B.* Aus p-Chlor-phenol und überschüssigem  $PCl_3$  bei 100° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 85). —  $Kp_{11}$ : 128—130°.

**Phosphorsäure-tris-[4-chlor-phenylester]**, **Tris-[4-chlor-phenyl]-phosphat**  $C_{18}H_{12}O_7Cl_3P = (C_6H_4Cl \cdot O)_3PO$  (*S.* 188). *B.* Aus Natrium-p-chlor-phenolat und  $POCl_3$  (AGFA, D. R. P. 246871; *C.* 1912 I, 1875; *Frdl.* 10, 1084). — *F:* 112°.

**Phosphorsäure-[4-chlor-phenylester]-dichlorid**  $C_6H_4O_2Cl_2P = C_6H_4Cl \cdot O \cdot POCl_2$  (*S.* 188). *B.* Aus Phosphorsäure-[4-chlorsulfonyl-phenylester]-dichlorid und  $PCl_5$  bei 180° (ANSCHÜTZ, MOLINUS, *A.* 415, 53). —  $Kp_{760}$ : 265°;  $Kp_{11}$ : 141°. — Liefert mit  $PCl_5$  bei 250° p-Dichlorbenzol.

**Thiophosphorsäure-O.O.O-tris-[4-chlor-phenylester]**, **O.O.O-Tris-[4-chlor-phenyl]-thiophosphat**  $C_{18}H_{12}O_7Cl_3SP = (C_6H_4Cl \cdot O)_3PS$ . Die im *Hptw.* (*S.* 188) unter dieser Formel beschriebene Verbindung von AUTENRIETH, HILDEBRAND (*B.* 31, 1108) hat nicht diese Konstitution (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 72, 86).

*B.* Tris-[4-chlor-phenyl]-thiophosphat entsteht beim Zusammenschmelzen von Tris-[4-chlor-phenyl]-phosphit mit der berechneten Menge Schwefel (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 86). Beim Erhitzen von Tris-[4-chlor-phenyl]-selenophosphat mit Schwefel (St., G.). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 85—86°. Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Ligroin, Chloroform, Äther.

**Thiophosphorsäure-O.O-bis-[4-chlor-phenylester]-chlorid**  $C_{12}H_8O_4Cl_3SP = (C_6H_4Cl \cdot O)_2PSCl$ . Die im *Hptw.* (*S.* 188) unter dieser Formel beschriebene Verbindung von AUTENRIETH, HILDEBRAND (*B.* 31, 1109) hat nicht diese Konstitution (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 86).

*B.* Thiophosphorsäure-O.O-bis-[4-chlor-phenylester]-chlorid entsteht aus Phosphorigsäure-bis-[4-chlor-phenylester]-chlorid und 1 Atom Schwefel bei 210—215° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 86). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* 43—44°.  $Kp_{11}$ : 243—245°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**Thiophosphorsäure-O-[4-chlor-phenylester]-dichlorid**  $C_6H_4OCl_2SP = C_6H_4Cl \cdot O \cdot PSCl_2$ . *B.* Aus Phosphorigsäure-[4-chlor-phenylester]-dichlorid und 1 Atom Schwefel bei 230° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 85). —  $Kp_{11}$ : 143—145°.

**Thiophosphorsäure-O.O-bis-[4-chlor-phenylester]-amid**  $C_{12}H_{10}O_4NCl_2SP = (C_6H_4Cl \cdot O)_2PS \cdot NH_2$  (*S.* 188). Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 86.

**Selenophosphorsäure-O.O.O-tris-[4-chlor-phenylester]**, **O.O.O-Tris-[4-chlor-phenyl]-selenophosphat**  $C_{18}H_{12}O_7Cl_3PSe = (C_6H_4Cl \cdot O)_3PSe$  (*S.* 188). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel O.O.O-Tris-[4-chlor-phenyl]-thiophosphat (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 86).

**Selenophosphorsäure-O.O-bis-[4-chlor-phenylester]-chlorid**  $C_{12}H_8O_4Cl_3PSe = (C_6H_4Cl \cdot O)_2PSeCl$ . *B.* Aus Phosphorigsäure-bis-[4-chlor-phenylester]-chlorid und überschüssigem Selen bei 275° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 87). — Krystalle (aus Ligroin). *F:* 59—61°.  $Kp_{11}$ : 245—255°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Ligroin.

**2,3-Dichlor-phenol**  $C_6H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot OH$ . *B.* Neben anderen Verbindungen aus 2,3-Dichlor-anilin durch Diazotieren und Eintragen der Diazolösung in siedende 65%ige Schwefelsäure (HOLLEMAN, *R.* 37, 102). Neben 2,6-Dichlor-phenol und 2,3-Dichlor-anisol beim Erhitzen von 1,2,3-Trichlor-benzol mit Natriummethylat in Methanol auf 180° (H., *R.* 37, 199). — Krystalle (aus Benzin). Riecht durchdringend jodoformartig; Geruchsstärke einer wäbr. Lösung: H., *R.* 37, 106. *F:* 57°.

**Methyl-[2,3-dichlor-phenyl]-äther**, **2,3-Dichlor-anisol**  $C_7H_5OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2,3-Dichlor-phenol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HOLLEMAN, *R.* 37, 104).



Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 1.2.3-Trichlor-benzol mit Natriummethylat in Methanol auf 180° (H., R. 37, 200). — Krystalle von intensivem, etwas an Acetophenon erinnerndem Geruch. F: 31°.

**2.4-Dichlor-phenol**  $C_6H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot OH$  (S. 189). B. Zur Bildung bei der Chlorierung von Phenol vgl. HOLLEMAN, R. 37, 97. — Der Geruch erinnert bei starker Verdünnung an Jodoform; Geruchsstärke einer wäbr. Lösung: H., R. 37, 106. F: 45° (H.). — Gibt mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäureäthylester in Gegenwart von  $P_2O_5$  beim Erwärmen 6.8-Dichlor-2.3-dimethyl-chromon (SIMONIS, SCHUEMANN, B. 50, 1148).

**Methyl-[2.4-dichlor-phenyl]-äther**, **2.4-Dichlor-anisol**  $C_7H_5OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 189). B. Aus 2.4-Dichlor-phenol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HOLLEMAN, R. 37, 104). — Krystalle von intensivem, etwas an Acetophenon erinnerndem Geruch. F: 28°.

**Isoamyl-[2.4-dichlor-phenyl]-äther**  $C_{11}H_{14}OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot C_5H_{11}$ . B. Aus 2.4-Dichlor-phenol und Isoamylchlorid in wäbrig-alkoholischer Natronlauge bei 150° (HOLLEMAN, R. 37, 105). — Schwach riechende Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 172—173°.

**2.5-Dichlor-phenol**  $C_6H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot OH$  (S. 189). B. Aus 1.2.4-Trichlor-benzol und Natriummethylat in Methanol bei 180° (HOLLEMAN, R. 37, 201). — Prismen (aus Benzin). F: 58° (H., R. 37, 101). Geruchsstärke einer wäbr. Lösung: H., R. 37, 106.

**Methyl-[2.5-dichlor-phenyl]-äther**, **2.5-Dichlor-anisol**  $C_7H_5OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 190). B. Aus 2.5-Dichlor-phenol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HOLLEMAN, R. 37, 104). — Riecht wie Anisol. F: 24°.  $Kp_{40}$ : 140°.

**2.6-Dichlor-phenol**  $C_6H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot OH$  (S. 190). B. Man leitet in geschmolzenes Phenol 2 Atome Chlor ein, destilliert das Reaktionsprodukt und behandelt die unterhalb 210° siedenden Anteile nochmals mit 2 Atomen Chlor; man trennt von 2.4-Dichlor-phenol durch Zentrifugieren der in der Kälte abgeschiedenen Krystalle und durch Ausschütteln mit Sodälösung, in der 2.6-Dichlor-phenol leichter löslich ist (HOLLEMAN, R. 37, 97). Neben wenig 2.3-Dichlor-phenol und 2.3-Dichlor-anisol aus 1.2.3-Trichlor-benzol und Natriummethylat in Methanol bei 180° (H., R. 37, 199). (Man diazotiert 2.6-Dichlor-4-amino-phenol ... (SEIFART, A. Spl. 7, 203); H., R. 37, 100). — Riecht durchdringend und anhaftend, bei starker Verdünnung jodoformartig; Geruchsstärke einer wäbr. Lösung: H., R. 37, 106. F: 67° (H., R. 37, 100).

**Methyl-[2.6-dichlor-phenyl]-äther**, **2.6-Dichlor-anisol**  $C_7H_5OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 2.6-Dichlor-phenol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HOLLEMAN, R. 37, 104). — Riecht intensiv, etwas an Acetophenon erinnernd. F: 10,1°.

**3.4-Dichlor-phenol**  $C_6H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot OH$  (S. 190). Darst. aus 3.4-Dichlor-anilin: HOLLEMAN, R. 37, 102. — Riecht wie Phenol; Geruchsstärke einer wäbr. Lösung: H., R. 37, 106. F: 68°.  $Kp_{70}$ : 253,5°.

**Methyl-[3.4-dichlor-phenyl]-äther**, **3.4-Dichlor-anisol**  $C_7H_5OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 3.4-Dichlor-phenol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HOLLEMAN, R. 37, 104). — Riecht anisartig. F: —8°.

**3.5-Dichlor-phenol**  $C_6H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot OH$  (S. 190). B. Aus 1.3.5-Trichlor-benzol durch Erhitzen mit Natriummethylat und Methanol auf 180° und Zersetzen des entstandenen 3.5-Dichlor-anisols durch konz. Salzsäure (HOLLEMAN, R. 37, 103, 201). (Aus 3.5-Dichlor-anilin ... (BLANKSMA, R. 27, 29); WILLSTÄTTER, SCHUDEL, B. 51, 785). — Riecht schwach phenolartig; Geruchsstärke einer wäbr. Lösung: H., R. 37, 106. F: 68° (H.; WILL., SCH.).  $Kp_s$ : 122—124° (WILL., SCH.). Schwer löslich in Wasser; verflüssigt sich beim schwachen Erwärmen mit Wasser und erstarrt beim Abkühlen zu Prismen (WILL., SCH.). — Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure 3.5-Dichlor-4-nitro-phenol (WILL., SCH.; vgl. HODGSON, WIGNALL, Soc. 1927, 2216). Liefert mit Salpetersäure in konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, R. 27, 36) oder in Eisessig (WILL., SCH.) 3.5-Dichlor-2.4.6-trinitro-phenol. Gibt mit 3.5-Dichlor-1-diazo-benzol in Sodälösung 2.6.3'5'-Tetrachlor-4-oxy-azobenzol (WILL., SCH.).

**Methyl-[3.5-dichlor-phenyl]-äther**, **3.5-Dichlor-anisol**  $C_7H_5OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 190). B. Aus 1.3.5-Trichlor-benzol und Natriummethylat in Methanol bei 180° (HOLLEMAN, R. 37, 103, 201). — Riecht wie Anisol.

**2.4.6-Trichlor-phenol**  $C_6H_3OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot OH$  (S. 190). B. Bei der Einw. von Chlor auf die bei der Sulfurierung des Phenols entstehenden Phenolsulfonsäuren in wäbr. Lösung; die Ausbeute ist bei Anwendung von o- und p-Phenolsulfonsäure quantitativ, bei Anwendung von Phenol-disulfonsäure-(2.4) fast quantitativ, bei Anwendung von Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6) gering (DATTA, MITTER, Am. Soc. 41, 2032). Beim Einleiten von Chlor in eine wäbr. Suspension von 4-Oxy-azobenzol (SCHMIDT, J. pr. [2] 85, 237). — Krystallisiert aus Eisessig in Nadeln mit  $1 C_2H_4O_2$ , die die Essigsäure beim Aufbewahren über CaO wieder ab-



geben (VAN ERP, *R.* **30**, 281 Anm.).  $F$ :  $69,5^\circ$ ;  $Kp_{760}$ :  $246^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 1,4901;  $D_4^{30}$ : 1,4587;  $D_4^{40}$ : 1,4294; Oberflächenspannung zwischen  $70,2^\circ$  (36,3 dyn/cm) und  $196,5^\circ$  (24,1 dyn/cm): JÄGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 129. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **103**, 1642, 1649. Thermische Analyse des Systems mit Diphenylamin: GIUA, CHERCHI, *G.* **49** II, 282. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: CALCAGNI, *G.* **45** II, 366. — Gibt bei der elektrolitischen Oxydation in schwefelsaurer Suspension an Platinanoden bei  $70^\circ$  2,6-Dichlor-hydrochinon (FICHTER, STOCKER, *B.* **47**, 2016). Liefert beim Kochen mit Königswasser Tetrachlor-p-chinon und Trichlornitromethan (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **38**, 1819; vgl. KEMPF, MOEHRKE, D. R. P. 256034; *C.* **1913** I, 758; *Frdd.* **11**, 193). Beim Erwärmen des Silbersalzes mit Benzol auf  $60^\circ$  entsteht eine amorphe Verbindung  $(C_6H_5OCl_2)_x$  (HUNTER, OLSON, DANIELS, *Am. Soc.* **38**, 1767). 2,4,6-Trichlor-phenol gibt mit Äthylenoxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in alkoh. Lösung Äthylenglykol-mono-[2,4,6-trichlor-phenyl]-äther; Geschwindigkeit dieser Reaktion und der analogen Reaktion mit Propylenoxyd bei  $70^\circ$ : BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2123.

Img.  $O \cdot C_6H_2Cl_3$ . *B.* Aus 2,4,6-Trichlor-phenol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, *Ж.* **45**, 872; *C.* **1914** I, 627); Wärmetönung dieser Reaktion: TSCH., *Ж.* **45**, 1919; *C.* **1914** I, 1827. Voluminös. Gibt Komplexverbindungen mit 2,4,6-Trichlor-phenol; Wärmetönung bei der Einw. von 1 und 2 Mol 2,4,6-Trichlor-phenol: TSCH.

Äthyl-[2,4,6-trichlor-phenyl]-äther, 2,4,6-Trichlor-phenetol  $C_6H_4OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 192). *B.* Aus der Silberverbindung des 2,4,6-Trichlor-phenols und Äthyljodid (HUNTER, OLSON, DANIELS, *Am. Soc.* **38**, 1762).

[ $\beta$ -Brom-äthyl]-[2,4,6-trichlor-phenyl]-äther,  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -[2,4,6-trichlor-phenoxy]-äthan  $C_6H_4OCl_3Br = C_6H_2Cl_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . *B.* Aus 2,4,6-Trichlor-phenol und Äthylbromid in alk. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 442). — Krystalle (aus absol. Alkohol).  $F$ :  $47-48^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

Äthylenglykol-mono-[2,4,6-trichlor-phenyläther],  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2,4,6-trichlor-phenoxy]-äthan  $C_6H_4O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 2,4,6-Trichlor-phenol und Äthylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2136). — Nadeln (aus Petroläther).  $F$ :  $77^\circ$ .

$\alpha$ -[2,4,6-Trichlor-phenoxy]- $\beta$ -dimethylamino-äthan  $C_{10}H_{13}ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus [ $\beta$ -Brom-äthyl]-[2,4,6-trichlor-phenyl]-äther und Dimethylamin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 443). —  $C_{10}H_{13}ONCl_3 + HCl$ . Nadeln.  $F$ :  $187^\circ$  bis  $189^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Schwerligsäure-bis-[2,4,6-trichlor-phenylester], Bis-[2,4,6-trichlor-phenyl]-sulfat  $C_{12}H_5O_4Cl_6S = (C_6H_2Cl_3 \cdot O)_2SO$ . *B.* Aus 2,4,6-Trichlor-phenol und  $SOCl_2$  in Gegenwart von Pyridin in Benzol (RICHTER, *B.* **49**, 2344). — Krystalle (aus Benzol).  $F$ :  $87-88^\circ$ ; der Schmelzpunkt sinkt beim Aufbewahren rasch und nähert sich dem Schmelzpunkt des 2,4,6-Trichlor-phenols. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin. Sehr empfindlich gegen Wasser.

Pentachlorphenol  $C_6HOCl_5 = C_6Cl_5 \cdot OH$  (*S.* 194). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Elektrolyse einer Lösung von Benzol in einem Gemisch von wäbr. Salzsäure und Eisessig (FICHTER, GLANTZSTEIN, *B.* **49**, 2480). Neben 2,3,5,6-Tetrachlor-4-jod-phenol bei der Einw. von Chlor auf p-Jod-phenol in  $CCl_4$  bei  $50^\circ$  (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* **101**, 976). Aus Hexachlor-cyclohexadien-(1,4)-on-(3) durch Einw. von KI (B., Mc C.). —  $F$ :  $189^\circ$  (F., G.),  $186-187^\circ$  (B., Mc C.).

*S.* 197, *Z.* 12 v. o. ist zu ersetzen durch: „Hexachlorphenol“ vom Schmelzpunkt  $46^\circ$   $C_6OCl_6$  s. *Hptw.* Bd. VI, *S.* 194, *Z.* 1 von unten.

„Hexachlorphenol“ vom Schmelzpunkt  $106^\circ$ , „Pentachlorphenolchlor“  $C_6OCl_6$  s. Hexachlor-cyclohexadien-(1,4)-on-(3), *Hptw.* Bd. VII, *S.* 144.

#### c) Brom-Derivate des Phenols.

2-Brom-phenol, o-Brom-phenol  $C_6H_5OBr = C_6H_4Br \cdot OH$  (*S.* 197). *B.* Neben viel p-Brom-phenol bei der Einw. von 1 Mol Brom auf unverdünntes oder in  $CCl_4$ ,  $CS_2$  oder Eisessig gelöstes Phenol; der Gehalt des Bromierungsprodukts an o-Brom-phenol nimmt mit steigender Temperatur zu und beträgt bei  $-30^\circ$  (in  $CS_2$ )  $2,6\%$ , bei  $180^\circ$  (unverd.)  $23\%$  (HOLLEMAN, RINKES, *C.* **1910** II, 304; *R.* **30**, 74). — *Darst.* Man leitet in 500 g Phenol bei  $170^\circ$  850 g Bromdampf ein, destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck, behandelt die niedriger siedenden Anteile mit Pikrinsäure und zerlegt das Pikrat mit Ammoniak (H., R., *R.* **30**, 77). — Aus o-Brom-anilin dargestelltes und über das Pikrat gereinigtes o-Brom-phenol hat  $E$ :  $5,6^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 1,5529 (H., R., *R.* **30**, 51, 55). Läßt sich leicht bis  $-20^\circ$  unterkühlen (H., R.). Über eine bei ca.  $-10^\circ$  erstarrende instabile Form vgl. H., R., *R.* **30**, 78. Thermische Analyse des Systems mit p-Brom-phenol: H., R., *R.* **30**, 55. Absorptionsspektrum

eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] **98**, 75. — Gibt mit Benzophenonchlorid bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  in warmem Benzol *a.a.*-Bis-[2-brom-phenoxy]-diphenylmethan, in kaltem  $\text{CS}_2$  3-Brom-4-oxy-triphenylcarbinol (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1597). Kondensiert sich mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäureäthylester in Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu 8-Brom-2.3-dimethyl-chromon (SIMONIS, SCHUHMAN, *B.* **50**, 1146).

**3-Brom-phenol**, **m-Brom-phenol**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{OH}$  (*S.* 198). Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] **98**, 75. — Gibt mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäureäthylester bei Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$  5-Brom-2.3-dimethyl-chromon und 7-Brom-2.3-dimethyl-chromon (SIMONIS, SCHUHMAN, *B.* **50**, 1147).

**4-Brom-phenol**, **p-Brom-phenol**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{OH}$  (*S.* 198). *B.* Neben o-Brom-phenol bei der Einw. von Brom auf unverdünntes oder in  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  oder Eisessig gelöstes Phenol; der Gehalt des Bromierungsproduktes an p-Brom-phenol nimmt mit steigender Temperatur ab und beträgt bei  $-30^\circ$  (in  $\text{CS}_2$ -Lösung) 97,4%, bei  $180^\circ$  (unverd.) 77% (HOLLEMAN, RINKES, *C.* **1910** II, 304; *R.* **30**, 74). Aus Phenol und N-Brom-acetamid in Äther unter Kühlung (WOHL, *B.* **52**, 61). Aus p-Amino-phenol durch Diazotieren und Eintragen der Diazoniumsalz-Lösung in CuBr-Lösung (H., R., *R.* **30**, 52). — *Darst.* Zu einer Lösung von 1 kg Phenol in 1 l  $\text{CS}_2$  fügt man unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch eine Lösung von 1702 g Brom in 500  $\text{cm}^3$   $\text{CS}_2$ , destilliert das Lösungsmittel unter gewöhnlichem Druck ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum; Ausbeute 80–84% der Theorie (Organic Syntheses 1 [New York 1921], S. 39; vgl. H., R., *R.* **30**, 58). — *F.*:  $63,5^\circ$  (H., R., *R.* **30**, 53),  $63^\circ$  (Organic Syntheses 1, S. 41). *D* $^{20}$ : 1,5875 (H., R., *R.* **30**, 55). Ultravioletttes Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **103**, 1642, 1647. Thermische Analyse des Systems mit o-Brom-phenol (Eutektikum bei  $-11,7^\circ$  und ca. 27% p-Brom-phenol): H., R., *R.* **30**, 55. Brechungsvermögen von Lösungen in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: HANTZSCH, MEISENBURG, *B.* **43**, 97. Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] **98**, 75. — Gibt mit der berechneten Menge Chlor in Eisessig 2.6-Dichlor-4-brom-phenol (HUNTER, JOYCE, *Am. Soc.* **39**, 2644). Liefert mit  $\text{SCl}_2$  in  $\text{CS}_2$ -Lösung 6.6'-Dibrom-3.3'-dioxy-diphenylsulfid (TASSINARI, *G.* **17**, 91; **23** I, 194). Beim Erwärmen eines Gemisches von p-Brom-phenol und Toluol mit  $\text{AlCl}_3$  erhält man Phenol und nicht ganz einheitliches m-Brom-toluol (KOH, BUM, *M.* **33**, 926). p-Brom-phenol kondensiert sich mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigester in Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu 6-Brom-2.3-dimethyl-chromon (SIMONIS, SCHUHMAN, *B.* **50**, 1145). — Darstellung eines sauren Kaliumsalzes: SCHÜLKE & MAYR, FLEMMING, D. R. P. 247410, *C.* **1912** II, 165; *Frdd.* **11**, 1212. — *IMg*· $\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ . *B.* Aus p-Brom-phenol und Propylmagnesiumjodid (TSCHELINZEW, *Ж.* **45**, 871; *C.* **1914** I, 627); Wärmetönung dieser Reaktion: TSCH., *Ж.* **45**, 1919; *C.* **1914** I, 1827. Zähle Masse. Gibt mit p-Brom-phenol krystalline Komplexverbindungen; Wärmetönung der Reaktion mit 1, 2 und 3 Mol p-Brom-phenol: TSCH.

**Methyl-[4-brom-phenyl]-äther**, **p-Brom-anisol**  $\text{C}_7\text{H}_7\text{OBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 199). *B.* Aus Anisol durch Einw. von Brom in Chloroform (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 47) oder von N-Brom-acetamid in Aceton (WOHL, *B.* **52**, 61). — *F.*:  $11-11,5^\circ$ ; *Kp.*:  $215^\circ$  (W.); *Kp* $_{16}$ :  $100^\circ$  (G., B., C.). Ultravioletttes Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in Lösung: PURVIS, *Soc.* **107**, 661.

**Äthyl-[4-brom-phenyl]-äther**, **p-Brom-phenetol**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{OBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (*S.* 199). Ultravioletttes Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in Lösung: PURVIS, *Soc.* **107**, 663.

**[\beta-Brom-äthyl]-[4-brom-phenyl]-äther**, **\beta-Brom- $\alpha$ -[4-brom-phenoxy]-äthan**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{OBr}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus [\beta-Brom-äthyl]-phenyl-äther und Brom in Chloroform (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 444). — Rhomben (aus absol. Alkohol). *F.*:  $56-57^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in kaltem Alkohol.

**Allyl-[4-brom-phenyl]-äther**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{OBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus p-Brom-phenol und Allylbromid bei Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Aceton (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 38). — Anisartig riechende Flüssigkeit. *Kp* $_{14}$ :  $126^\circ$ . — Lagert sich beim Kochen unter gewöhnlichem Druck in 5-Brom-2-oxy-1-allyl-benzol um.

**Phenyl-[4-brom-phenyl]-äther**, **4-Brom-diphenyläther**  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{OBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Aus Diphenyläther und Brom in  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CS}_2$  bei Gegenwart von Jod, neben 4.4'-Dibrom-diphenyläther (MAILHE, MURAT, *C. r.* **154**, 603; *Bl.* [4] **11**, 331). — *Kp.*:  $305^\circ$ . *D* $^{25}$ : 1,4493. *n* $_D$ : 1,621.

**Bis-[4-brom-phenyl]-äther**, **4,4'-Dibrom-diphenyläther**  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OBr}_2 = (\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2\text{O}$  (*S.* 200). Zur Konstitution vgl. LE FÈVRE, SAUNDERS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1169. — *B.*

Aus Diphenyläther und Brom in  $CCl_4$  oder  $CS_2$  bei Gegenwart von Jod, neben 4-Brom-diphenyläther (MAILHE, MURAT, *C. r.* 154, 603; *Bl.* [4] 11, 332). — F: 53°. Kp: 338—340° (M., M.).

Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -bis-[4(p)-brom-phenyläther],  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\gamma$ -bis-[4(p)-brom-phenoxy]-propan  $C_{18}H_{16}O_5Br_2 = C_6H_4Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Br$ . B. Durch Einw. von Brom auf Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -diphenyläther in  $CCl_4$  (BÖSEKEN, *R.* 34, 108). — Blättchen (aus  $CCl_4$ ). F: 81,5°. — Beständig gegen 20%ige Natriumäthylat-Lösung.

2,6-Dichlor-4-brom-phenol  $C_6H_3OCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br \cdot OH$  (S. 202). B. Aus p-Brom-phenol und der berechneten Menge Chlor in Eisessig (HUNTER, JOYCE, *Am. Soc.* 39, 2644). —  $AgO \cdot C_6H_3Cl_2Br$ . Gelb. Zersetzung durch Äthyljodid bei gewöhnlicher Temperatur und durch Benzol in der Wärme: H., J.

2,4,6-Trichlor-3-brom-phenol  $C_6H_2OCl_3Br = C_6HCl_3Br \cdot OH$  (S. 202)<sup>1</sup>. B. Aus 2,4,4,5,6,6-Hexachlor-1-brom-cyclohexen-(1)-on-(3) und KI in warmem Eisessig (Mc COMBIE, WARD, *Soc.* 103, 2004). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 61°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig.

[2,4,6-Trichlor-3-brom-phenyl]-acetat  $C_6H_2O_2Cl_3Br = C_6HCl_3Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Blättchen. F: 70° (Mc COMBIE, WARD, *Soc.* 103, 2005).

2,4,5,6-Tetrachlor-3-brom-phenol  $C_6HOCl_4Br = C_6Cl_4Br \cdot OH$ . B. Aus 2,4,4,5,6,6-Hexachlor-1-brom-cyclohexen-(1)-on-(3) und Kaliumacetat in Eisessig auf dem Wasserbade (Mc COMBIE, WARD, *Soc.* 103, 2005). — Nadeln (aus Petroläther). F: 192°.

[2,4,5,6-Tetrachlor-3-brom-phenyl]-acetat  $C_6H_2O_2Cl_4Br = C_6Cl_4Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (Mc COMBIE, WARD, *Soc.* 103, 2005). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton.

2,4-Dibrom-phenol  $C_6H_4OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot OH$  (S. 202). B. Durch Einw. von 2 Mol Brom auf in Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) suspendiertes Phenol, anfangs unterhalb 0°, zuletzt bei 30° (POPE, WOOD, *Soc.* 101, 1824). — Nadeln (aus Petroläther). F: 40° (korr.); Kp<sub>760</sub>: 177° (P., W.). — Gibt mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäureäthylester in Gegenwart von  $P_2O_5$  beim Erwärmen 6,8-Dibrom-2,3-dimethyl-chromon (SIMONIS, SCHUHMAN, *B.* 50, 1148).

Methyl-[2,4-dibrom-phenyl]-äther, 2,4-Dibrom-anisol  $C_7H_5OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 202). B. Aus 2,4-Dibrom-phenol und Dimethylsulfat in alk. Lösung (POPE, WOOD, *Soc.* 101, 1825). — Prismen (aus Petroläther). F: 61,3° (korr.).

Äthyl-[2,4-dibrom-phenyl]-äther, 2,4-Dibrom-phenetol  $C_8H_7OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 202). B. Aus dem Natriumsalz des 2,4-Dibrom-phenols und Äthyljodid in Alkohol (POPE, WOOD, *Soc.* 101, 1825). — F: 53,3°.

Bis-[2,4(p)-dibrom-phenyl]-äther, 2,4,2',4'(p)-Tetrabrom-diphenyläther  $C_{12}H_8OBr_4 = (C_6H_3Br_2)_2O$ . B. Aus Diphenyläther und überschüssigem Brom in  $CS_2$  in Gegenwart von etwas Jod (COOK, *Am. Soc.* 32, 1286). — Nadeln. F: 83—84°. Kp<sub>760</sub>: 410° bis 425°; Kp<sub>25</sub>: 280—290°. Unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer  $CS_2$  und Petroläther.

Glycerin- $\alpha$ -[2,4(p)-dibrom-phenyläther],  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\gamma$ -[2,4(p)-dibrom-phenoxy]-propan  $C_{18}H_{16}O_5Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Brom auf Glycerin- $\alpha$ -phenyläther in wäBr. Lösung (BÖSEKEN, *R.* 34, 108). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90,5°.

[2,4-Dibrom-phenyl]-acetat  $C_6H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2,4-Dibrom-phenol beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (POPE, WOOD, *Soc.* 101, 1825). — Nadeln (durch Destillation mit Wasserdampf). F: 36° (korr.).

2,6-Dibrom-phenol  $C_6H_4OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot OH$  (S. 202). B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Tetrabromcyclohexanon auf 120—130° (WALLACH, *C.* 1905 II, 676; A. 343, 42; BODROUX, TABOURY, *C. r.* 154, 1509; *Bl.* [4] 11, 660). Aus 3,5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure beim Erhitzen mit Wasser oder Natronlauge auf 165° (POPE, WOOD, *Soc.* 101, 1827). — Nadeln (durch Destillation mit Wasserdampf). F: 55° (B., T.), 56—57° (P., WOOD). Kp<sub>760</sub>: 162° (P., WOOD). — Liefert mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 0° 2,6-Dibrom-4-nitro-phenol (P., WOOD).

Methyl-[2,6-dibrom-phenyl]-äther, 2,6-Dibrom-anisol  $C_7H_5OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus dem Natriumsalz des 2,6-Dibrom-phenols und Methyljodid in Methanol (POPE, WOOD, *Soc.* 101, 1828). — Riecht ähnlich wie Anisol. Nadeln. F: ca. 13°. Kp<sub>34</sub>: 143—145°.

Äthyl-[2,6-dibrom-phenyl]-äther, 2,6-Dibrom-phenetol  $C_8H_7OBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Natriumsalz des 2,6-Dibrom-phenols und Äthyljodid in Alkohol (POPE, WOOD, *Soc.* 101, 1828). — Krystalle. F: 40,6°.

<sup>1</sup>) Vgl. a. nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1929] KOHN, RABIKOWITSCH, *M.* 48, 348.

**Methyl-[3.5-dibrom-phenyl]-äther, 3.5-Dibrom-anisol**  $C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 203). B. Durch Diazotieren von 3.5-Dibrom-2-amino-anisol in alkoh. Lösung (FUCHS, M. 36, 131). — F: 38°.

**Äthyl-[3.5-dibrom-phenyl]-äther, 3.5-Dibrom-phenetol**  $C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 203). B. Aus 3.5-Dibrom-4-amino-phenetol über die Diazoverbindung nach WITT (FUCHS, M. 36, 126).

**4-Chlor-2.6-dibrom-phenol**  $C_6H_3OClBr_2 = C_6H_3ClBr_2 \cdot OH$ . B. Durch Einw. der berechneten Menge Brom auf p-Chlor-phenol in Eisessig (HUNTER, JOYCE, Am. Soc. 39, 2643). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°. —  $AgC_6H_3OClBr_2$ . Orangefarbig, wird allmählich farblos. Zersetzung durch Äthyljodid bei gewöhnlicher Temperatur und durch Benzol in der Wärme: H., J.

**Äthyl-[4-chlor-2.6-dibrom-phenyl]-äther, 4-Chlor-2.6-dibrom-phenetol**  $C_6H_3OClBr_2 = C_6H_3ClBr_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz des 4-Chlor-2.6-dibrom-phenols und Äthyljodid in Alkohol (HUNTER, JOYCE, Am. Soc. 39, 2644). — Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 52,5°.

**2.4.6-Tribrom-phenol**  $C_6H_3OBr_3 = C_6H_3Br_3 \cdot OH$  (S. 203). B. Aus Phenol und Hexamethylentetramindibromid in Wasser oder Alkohol (J. D. RIEDEL, D. R. P. 298638; C. 1917 II, 344; *Frdl.* 13, 819). Aus „Tribromphenolbrom“ durch Einw. von wäbr.  $SO_2$ -Lösung (VAN ERP, R. 30, 280 Anm.). Bei der Einw. von Brom auf Cyclohexanol in Eisessig (BODROUX, TABOURY, C. r. 154, 1511; *Bl.* [4] 11, 665), auf Cyclohexanon in Eisessig (B., T., C. r. 154, 1510; *Bl.* [4] 11, 663), auf p-Chinon-monooxim in Alkohol oder Wasser (VAN E., R. 30, 291, 296), auf 2.6-Dibrom-p-chinon-oxim-(4) in Alkohol (VAN E., R. 30, 301) und auf Salicylaldehyd in Wasser (ANDERSON, Am. 49, 183). — Krystalle mit  $1 C_6H_3O_2$  (aus Eisessig); gibt die Essigsäure beim Trocknen über  $CaO$  ab (VAN E., R. 30, 280). F: 93,2—93,3° (VAN E.). E: 92,5° (BÖRSEKEN, R. 31, 354). Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in alkoh. Lösung: PURVIS, Soc. 103, 1642, 1649. Thermische Analyse des Systems mit 1.3.5-Trinitrobenzol (Eutektikum, F: ca. 76° bei ca. 35 Mol.-% Trinitrobenzol): SUDBOROUGH, BEARD, Soc. 99, 216; des Systems mit [2.4.6-Tribrom-phenyl]-acetat: BÖE., R. 31, 354. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: CALCAGNI, G. 45 II, 366. — Spaltet bei Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Alkohol (BUSCH, STÖVE, B. 49, 1068) oder in Gegenwart von Nickel in Wasser oder verd. Alkohol (KELBER, B. 50, 308) alles Brom als  $HBr$  ab. Gibt bei der Einw. von überschüssigem Bromwasser Tribromphenolbrom (Syst. No. 620) (AUTENRIETH, BEUTTEL, Ar. 248, 116). Gibt mit Königswasser Tetrachlor-p-chinon und Trichlornitromethan (DATTA, CHATTERJEE, Am. Soc. 38, 1819). Liefert mit  $NaNO_2$  in Eisessig bei 12—15° 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol und 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol (RAIFORD, HEYL, Am. 43, 394; vgl. ZINCKE, J. pr. [2] 61, 565). Bei der Einw. von  $AlCl_3$  auf eine Lösung von 2.4.6-Tribrom-phenol in Toluol erhält man bei Wasserbadtemperatur Phenol und nicht ganz einheitliches m-Brom-toluol (KOHN, BUM, M. 33, 924). 2.4.6-Tribrom-phenol gibt in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Äthylenoxyd Äthylenglykol-mono-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther, mit Propylenoxyd zwei isomere Propylenglykol-mono-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther (BOYD, MARLE, Soc. 105, 2132, 2136); Geschwindigkeit dieser Reaktionen: B., M., Soc. 105, 2123. Liefert mit 1 Mol Epichlorhydrin in Gegenwart von ca. 1,5 Mol  $NaOH$  bei gewöhnlicher Temperatur den 2.4.6-Tribrom-phenyläther des Glycids (MARLE, Soc. 101, 307; vgl. COHN, PLOHN, B. 40, 2601), in Gegenwart von sehr wenig  $NaOH$  in Alkohol bei mehrwöchentlicher Einw.  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -[2.4.6-tribrom-phenoxy]-propan, mit 0,5 Mol Epichlorhydrin und 0,5 Mol Natriumäthylat in siedendem Alkohol  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[2.4.6-tribrom-phenoxy]-propan (M., Soc. 101, 309, 313).

Darstellung eines sauren Kaliumsalzes: SCHÜLKE & MAYR, FLEMMING, D. R. P. 247410; C. 1912 II, 165; *Frdl.* 11, 1212. — Farbloses Silbersalz  $AgC_6H_3OBr_3$ . B. Durch Zusatz von  $AgNO_3$  zu einer ammoniakalischen Lösung des Natriumsalzes (TORREY, HUNTER, Am. Soc. 33, 200). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, C. r. 150, 1169; *Bl.* [4] 9, 872. — Orangerotes Silbersalz  $Ag_2C_6H_3OBr_3$ . Magnetische Suszeptibilität: P. —  $IMg \cdot O \cdot C_6H_3Br_3$ . B. Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, Zh. 45, 872; C. 1914 I, 627); Wärmetönung dieser Reaktion: TSCH., Zh. 45, 1919; C. 1914 I, 1827. Voluminos. Wärmetönung der Reaktion mit 1 Mol 2.4.6-Tribrom-phenol in Benzol: TSCH. —  $HgC_6H_3OBr_3$ . Tiefgelb (To., H., Am. Soc. 33, 203). —  $Hg(C_6H_3OBr_3)_2$ . B. Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und Mercuriacetat in verd. Alkohol (RUPP, HERRMANN, Ar. 254, 497). Gelbrote Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Wismutsalz („Xeroform“). Ungefähre Zusammensetzung:  $HO \cdot Bi(C_6H_3OBr_3)_3 + Bi_2O_3$ . Darst.: KOLLO, C. 1910 I, 1984. Prüfung: K., C. 1910 I, 1184; Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 110.

**Methyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther, 2.4.6-Tribrom-anisol**  $C_7H_5OBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 205). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: LIRSCHT, LOURIE, *Z. wiss. Phot.* 16 [1917], 284.

**Äthylenglykol-mono-[2.4.6-tribrom-phenyläther],  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2.4.6-tribrom-phenoxy]-äthan**  $C_8H_9O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und Äthylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°.

**Propylenglykol-mono-[2.4.6-tribrom-phenyläther] vom Schmelzpunkt 78–79°**  $C_9H_{11}O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  oder  $C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Neben dem Propylenglykol-mono-[2.4.6-tribrom-phenyl]-äther vom Schmelzpunkt 64–65° durch Umsetzung von 2.4.6-Tribrom-phenol mit Propylenoxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2132, 2136). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78–79°.

**Propylenglykol-mono-[2.4.6-tribrom-phenyläther] vom Schmelzpunkt 64–65°**  $C_9H_{11}O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  oder  $C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 64–65° (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2132, 2136).

**$\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -[2.4.6-tribrom-phenoxy]-propan**  $C_9H_9O_2ClBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . R. Aus äquimolekularen Mengen 2.4.6-Tribrom-phenol und Epichlorhydrin in Gegenwart von wenig NaOH in wäßr. Alkohol (MARLE, *Soc.* 101, 313). — Krystalle (aus Petroläther). F: 49,7° (korr.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 122,5° (korr.).

**Glycerin- $\alpha$ -[2.4.6-tribrom-phenyläther],  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxy- $\gamma$ -[2.4.6-tribrom-phenoxy]-propan**  $C_{10}H_{13}O_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin in alkal. Lösung (MARLE, *Soc.* 101, 311). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). F: 103,5–104,5° (korr.). Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Petroläther und Wasser.

**Glycerin- $\alpha\alpha'$ -bis-[2.4.6-tribrom-phenyläther],  $\beta$ -Oxy- $\alpha\gamma$ -bis-[2.4.6-tribrom-phenoxy]-propan**  $C_{11}H_{15}O_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2Br_3$ . B. Aus 2 Mol 2.4.6-Tribrom-phenol und 1 Mol Epichlorhydrin bei Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat in siedendem Alkohol (MARLE, *Soc.* 101, 309). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol). F: 200° (korr.). Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

**[2.4.6-Tribrom-phenyl]-acetat**  $C_8H_7O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 205). F: 83,7° bis 83,8° (VAN ERP, *R.* 30, 281). E: 82° (BÖSEKEN, *R.* 31, 354). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig (VAN E.). Thermische Analyse des Systems mit 2.4.6-Tribrom-phenol (Additionsverbindung mit 1 Mol Tribromphenol, E: ca. 65°; Eutektika bei 33 und 69 Mol-% Tribromphenylacetat, E: 60° und 57°): B.

**Schwefelsäure-bis-[2.4.6-tribrom-phenylester], Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-sulfat**  $C_{12}H_5O_4SBr_6 = (C_6H_2Br_3 \cdot O)_2SO$ . B. Aus 2.4.6-Tribrom-phenol und Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Benzol (RICHTER, *E.* 49, 2344). — Nadeln (aus  $CS_2$  und viel Ligroin). F: 130° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leicht in Benzol,  $CS_2$ , Chloroform. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird durch Alkohol in der Wärme zersetzt.

**Pentabromphenol**  $C_6H_3OBr_5 = C_6Br_5 \cdot OH$  (S. 206). B. Durch Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  auf Anisol, Phenetol oder Propylphenyläther (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 776). — Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 11, 161.

**Methyl-pentabromphenyl-äther, Pentabromanisol**  $C_7H_3OBr_5 = C_6Br_5 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus dem Kaliumsalz des Pentabromphenols und  $CH_3I$  (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 777). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°.

**Äthyl-pentabromphenyl-äther, Pentabromphenetol**  $C_8H_3OBr_5 = C_6Br_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Kaliumsalz des Pentabromphenols und  $C_2H_5I$  (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 778). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. — Gibt mit Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  Pentabromphenol und eine oberhalb 300° schmelzende Substanz.

**Propyl-pentabromphenyl-äther**  $C_9H_3OBr_5 = C_6Br_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . R. Aus dem Kaliumsalz des Pentabromphenols und Propylbromid (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 779). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°.

**Bis-pentabromphenyl-äther, Dekabrom-diphenyläther**  $C_{12}OBr_{10} = C_6Br_5 \cdot O \cdot C_6Br_5$ . B. Aus Diphenyläther und Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 779). — Prismen (aus Toluol). F: 293°.

**Pentabromphenyl-acetat**  $C_8H_3O_2Br_5 = C_6Br_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 206). B. Aus Pentabromphenol und Acetylchlorid bei Siedetemperatur (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 777). — Prismen (aus Alkohol). F: 197°.

## d) Jod-Derivate des Phenols.

**2-Jod-phenol**, o-Jod-phenol  $C_6H_5OI = C_6H_4I \cdot OH$  (S. 207). B. Aus o-Jod-anilin durch Diazotieren und Eintragen der Diazolösung in 33%ige Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur (HOLLEMAN, RINKES, C. 1910 II, 304; R. 30, 93). Durch Einw. von Jod auf 2-Chlormercuri-phenol in Chloroform (Organic Syntheses 4 [New York 1925], S. 37). — Tafeln (aus Ligno). E: 40,4°; D<sup>20</sup>: 1,8757 (H., R.). Thermische Analyse des Systems mit p-Jod-phenol: H., R., R. 30, 96. Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, J. pr. [2] 98, 75.

**Methyl-[2-jod-phenyl]-äther**, o-Jod-anisol  $C_7H_7OI = C_6H_4I \cdot O \cdot CH_3$  (S. 207). Verhalten im Organismus des Hundes: LUZZATTO, SATTA, C. 1911 II, 482.

**Glycerin- $\alpha$ -[2-jod-phenyläther]**,  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\gamma$ -[2-jod-phenoxy]-propan  $C_9H_{11}O_3I = C_6H_4I \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus o-Jod-phenol und Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin in alkal. Lösung (BRENANS, Bl. [4] 13, 532). — Nadeln (aus Chloroform). F: 95°.

**$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[2-jod-phenoxy]- $\gamma$ -dimethylamino-propan**  $C_{11}H_{16}O_2NI = C_6H_4I \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus dem [o-Jod-phenyl]-äther des Glycids (Syst. No. 2380) und Dimethylamin in Benzol bei 100° im Einschlußrohr (BRENANS, Bl. [4] 13, 533). — Kp<sub>20</sub>: 210° (teilweise Zersetzung).

**3-Jod-phenol**, m-Jod-phenol  $C_6H_5OI = C_6H_4I \cdot OH$  (S. 207). Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, J. pr. [2] 98, 75.

**Methyl-[3-jod-phenyl]-äther**, m-Jod-anisol  $C_7H_7OI = C_6H_4I \cdot O \cdot CH_3$  (S. 208). B. Aus m-Anisidin durch Diazotieren und Behandeln der Diazolösung mit KI in Wasser bei 50° (VOTOČEK, MATĚJKA, B. 46, 1758). — Verhalten im Organismus des Hundes: LUZZATTO, SATTA, C. 1914 I, 690.

**4-Jod-phenol**, p-Jod-phenol  $C_6H_5OI = C_6H_4I \cdot OH$  (S. 208). B. Durch Einw. von Jod in alkal. Kaliumjodidlösung auf Phenol (HOLLEMAN, RINKES, C. 1910 II, 304; R. 30, 96). (Durch Diazotieren von p-Jod-anilin ... (GRIESS, Z. 1865, 427); H., R., R. 30, 95). — Krystalle (durch Sublimation). E: 92°. D<sup>20</sup>: 1,8573 (H., R.). Ultraviolette Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in alkoh. Lösung: PURVIS, Soc. 103, 1642, 1649. Thermische Analyse des Systems mit o-Jod-phenol (Eutektikum bei 26,1° und ca. 28% p-Jod-phenol): H., R., R. 30, 96. Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, J. pr. [2] 98, 75. Liefert mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° 4-Oxy-phenyljodidchlorid (BRAZIER, Mc COMBIE, Soc. 101, 972; KING, Mc C., Soc. 103, 224), bei 50° 2.3.5.6-Tetrachlor-4-jod-phenol, Pentachlorphenol und Spuren von Chloranil (B., Mc C., Soc. 101, 976); als in einem Fall für die Chlorierung bei 50° unreiner (zu Chlorierungen benutzter) Tetrachlorkohlenstoff verwandt wurde, bildete sich Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (B., Mc C.). — Verhalten von p-Jod-phenol im Organismus: RABBENO, C. 1913 II, 1070.

**4-Jodoso-phenol**  $C_6H_5O_2I = HO \cdot C_6H_4 \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 4-Oxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_5OCl_2I = HO \cdot C_6H_4 \cdot ICl_2$ . B. Aus p-Jod-phenol und Chlor in CCl<sub>4</sub> unter Eiskühlung (BRAZIER, Mc COMBIE, Soc. 101, 972; vgl. KING, Mc COMBIE, Soc. 103, 224). F: 63—64° (K., Mc C.). Zersetzt sich nach kurzer Zeit unter Bildung von 2-Chlor-4-jod-phenol (B., Mc C.).

**Methyl-[4-jod-phenyl]-äther**, p-Jod-anisol  $C_7H_7OI = C_6H_4I \cdot O \cdot CH_3$  (S. 208). Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° 2.4-Dijod-anisol (ROBINSON, Soc. 109, 1083). — Verhalten im Organismus des Hundes: LUZZATTO, SATTA, C. 1912 I, 2049.

**[4-Jod-phenyl]-acetat**  $C_8H_7O_3I = C_6H_4I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 209). B. Aus p-Jod-phenol durch kurzes Erwärmen mit Acetanhydrid und Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure (BRAZIER, Mc COMBIE, Soc. 101, 972). — Blättchen (aus Methanol). F: 38°.

**[4-Jodoso-phenyl]-acetat**  $C_8H_7O_3I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 4-Acetoxy-phenyljodidchlorid  $C_8H_7O_3Cl_2I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot ICl_2$ . B. Aus [4-Jod-phenyl]-acetat und Chlor in CCl<sub>4</sub> (BRAZIER, Mc COMBIE, Soc. 101, 972). Gelbe Nadeln. F: 116° (Zers.). Zersetzt sich nach einigen Tagen unter HCl-Entwicklung.

**2-Chlor-4-jod-phenol**  $C_6H_4OClI = C_6H_3ClI \cdot OH$ . B. Bei der Selbstzersetzung von 4-Oxy-phenyljodidchlorid (BRAZIER, Mc COMBIE, Soc. 101, 972). — Nadeln (aus CCl<sub>4</sub>). F: 54°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther. — Gibt mit konz. Salpetersäure 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol.

**2-Chlor-4-jodoso-phenol**  $C_6H_4O_2ClI = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 3-Chlor-4-oxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_4OCl_2I = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot ICl_2$ . B. Aus 2-Chlor-4-jod-

phenol und Chlor in  $CCl_4$  (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* 101, 973; vgl. KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 224). Gelbe Krystalle. F: 62—64° (K., Mc C.). Zersetzt sich rasch unter Bildung von 2.6-Dichlor-4-jod-phenol (B., Mc C.).

[2-Chlor-4-jod-phenyl]-acetat  $C_6H_4O_2ClI = C_6H_3ClI \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Prismen (aus Methanol). F: 49° (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* 101, 973). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

[2-Chlor-4-jodoso-phenyl]-acetat  $C_6H_4O_2ClI = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot IO$ . Salzsäures Salz, 3-Chlor-4-acetoxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_4O_2Cl_2I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot ICl_2$ . B. Aus [2-Chlor-4-jod-phenyl]-acetat und Chlor in  $CCl_4$  (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* 101, 973). Gelbes Pulver. F: 123° (Zers.). Zersetzt sich nach einigen Tagen unter  $HCl$ -Entwicklung.

2.6-Dichlor-4-jod-phenol  $C_6H_3OCl_2I = C_6H_2Cl_2I \cdot OH$ . B. Bei der Selbstzersetzung von 3-Chlor-4-oxy-phenyljodidchlorid (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* 101, 974). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 91—92°. Leicht löslich in Methanol und Petroläther. — Gibt mit konz. Salpetersäure 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol.

2.6-Dichlor-4-jodoso-phenol  $C_6H_4O_2Cl_2I = HO \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot IO$ . Salzsäures Salz, 3.5-Dichlor-4-oxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_3OCl_2I = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot ICl_2$ . B. Aus 2.6-Dichlor-4-jod-phenol und Chlor in  $CCl_4$  (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* 101, 975; vgl. KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 224). Feines Pulver. F: 58—60° (K., Mc C.). Zersetzt sich rasch unter Bildung von 2.3.6-Trichlor-4-jod-phenol (B., Mc C.).

[2.6-Dichlor-4-jod-phenyl]-acetat  $C_6H_3O_2Cl_2I = C_6H_2Cl_2I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Methanol). F: 72° (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* 101, 974). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther.

[2.6-Dichlor-4-jodoso-phenyl]-acetat  $C_6H_4O_2Cl_2I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot IO$ . Salzsäures Salz, 3.5-Dichlor-4-acetoxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_3O_2Cl_2I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot ICl_2$ . B. Aus [2.6-Dichlor-4-jod-phenyl]-acetat und Chlor in  $CCl_4$  (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* 101, 974). Gelbe Krystalle. F: 126° (Zers.).

2.4.6-Trichlor-3-jod-phenol  $C_6H_2OCl_3I = C_6HCl_3I \cdot OH$ . B. Aus 2.4.4.5.6.6-Hexachlor-1-jod-cyclohexen-(1)-on-(3) und  $KI$  in warmem Eisessig (Mc COMBIE, WARD, *Soc.* 103, 2002). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 102°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich in Alkohol.

[2.4.6-Trichlor-3-jod-phenyl]-acetat  $C_6H_2O_2Cl_3I = C_6HCl_3I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 87° (Mc COMBIE, WARD, *Soc.* 103, 2003).

2.3.6-Trichlor-4-jod-phenol  $C_6H_3OCl_3I = C_6HCl_2I \cdot OH$ . B. Bei der Selbstzersetzung von 3.5-Dichlor-4-oxy-phenyljodidchlorid (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* 101, 975). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51—52°. — Gibt mit Chlor ein Jodidchlorid, bei dessen Zersetzung 2.3.5.6-Tetrachlor-4-jod-phenol entsteht.

[2.3.6-Trichlor-4-jod-phenyl]-acetat  $C_6H_3O_2Cl_3I = C_6HCl_2I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Methanol). F: 82° (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* 101, 975).

[2.3.6-Trichlor-4-jodoso-phenyl]-acetat  $C_6H_4O_2Cl_3I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_2 \cdot IO$ . Salzsäures Salz, 2.3.5-Trichlor-4-acetoxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_3O_2Cl_3I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_2 \cdot ICl_2$ . B. Aus [2.3.6-Trichlor-4-jod-phenyl]-acetat und Chlor in  $CCl_4$  (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* 101, 975). F: 146° (Zers.).

2.4.5.6-Tetrachlor-3-jod-phenol  $C_6HCl_4I = C_6Cl_4I \cdot OH$ . B. Aus 2.4.4.5.6.6-Hexachlor-1-jod-cyclohexen-(1)-on-(3) und Kaliumacetat in Eisessig auf dem Wasserbade (Mc COMBIE, WARD, *Soc.* 103, 2003). — Nadeln (aus Petroläther). F: 169°. Ziemlich löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Petroläther.

[2.4.5.6-Tetrachlor-3-jod-phenyl]-acetat  $C_6H_2O_2Cl_4I = C_6Cl_4I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141° (Mc COMBIE, WARD, *Soc.* 103, 2004). Ziemlich löslich in Methanol, schwer in Alkohol.

2.3.5.6-Tetrachlor-4-jod-phenol  $C_6HOCl_4I = C_6Cl_4I \cdot OH$ . B. Bei der Zersetzung des aus 2.3.6-Trichlor-4-jod-phenol und Chlor in  $CCl_4$  entstehenden Jodidchlorids (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* 101, 975). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Chlor auf p-Jod-phenol in  $CCl_4$  bei 50° (B., Mc C.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72°. — Liefert mit Chlor kein Jodidchlorid.

[2.3.5.6-Tetrachlor-4-jod-phenyl]-acetat  $C_6H_2O_2Cl_4I = C_6Cl_4I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Methanol). F: 105° (BRAZIER, Mc COMBIE, *Soc.* 101, 976). — Gibt mit Chlor kein Jodidchlorid.

2-Brom-4-jod-phenol  $C_6H_4OBrI = C_6H_3BrI \cdot OH$ . B. Aus diazotiertem 2-Brom-4-amino-phenol (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 231). — Nadeln (aus Wasser oder Petroläther). F: 51°. Schwer löslich in Wasser.



**2-Brom-4-jodoso-phenol**  $C_6H_4O_2BrI = HO \cdot C_6H_3Br \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 3-Brom-4-oxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_4OCl_2BrI = HO \cdot C_6H_3Br \cdot ICl_2$ . *B.* Aus 2-Brom-4-jod-phenol und Chlor in  $CCl_4$  (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 231). Gelbe Nadeln. F: 69–70°. Nur kurze Zeit beständig; zersetzt sich nach einiger Zeit unter Bildung von 6-Chlor-2-brom-4-jod-phenol.

**[2-Brom-4-jod-phenyl]-acetat**  $C_6H_5O_2BrI = C_6H_3BrI \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Tafeln (aus Petroläther). F: 52° (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 231). Sehr leicht löslich in Alkohol.

**[2-Brom-4-jodoso-phenyl]-acetat**  $C_6H_5O_3BrI = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 3-Brom-4-acetoxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_5O_2Cl_2BrI = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot ICl_2$ . *B.* Aus [2-Brom-4-jod-phenyl]-acetat und Chlor in  $CCl_4$  (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 231). Goldgelb. F: 113° (Zers.).

**6-Chlor-2-brom-4-jod-phenol**  $C_6H_3OClBrI = C_6H_2ClBrI \cdot OH$ . *B.* Durch Selbstzersetzung von 3-Brom-4-oxy-phenyljodidchlorid (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 232). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 81–82°.

**6-Chlor-2-brom-4-jodoso-phenol**  $C_6H_3O_2ClBrI = HO \cdot C_6H_2ClBr \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 5-Chlor-3-brom-4-oxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_3OCl_2BrI = HO \cdot C_6H_2ClBr \cdot ICl_2$ . *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-4-jod-phenol und Chlor in  $CCl_4$  (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 232). Gelbe Nadeln. F: 66–67° (Zers.). Unbeständig.

**2,6-Dibrom-4-jod-phenol**  $C_6H_3OBr_2I = C_6H_2Br_2I \cdot OH$ . *B.* Aus diazotiertem 2,6-Dibrom-4-amino-phenol (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 227). — Nadeln (aus Petroläther oder wäbr. Methanol). F: 105°.

**2,6-Dibrom-4-jodoso-phenol**  $C_6H_3O_2Br_2I = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 3,5-Dibrom-4-oxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_3OCl_2Br_2I = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot ICl_2$ . *B.* Aus 2,6-Dibrom-4-jod-phenol und Chlor in  $CCl_4$  (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 227). Gelbe Nadeln. F: 63°. Einige Tage beständig; zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Rückbildung von 2,6-Dibrom-4-jod-phenol.

**[2,6-Dibrom-4-jod-phenyl]-acetat**  $C_6H_4O_2Br_2I = C_6H_2Br_2I \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2,6-Dibrom-4-jod-phenol und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas  $H_2SO_4$  (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 228). — Nadeln (aus wäbr. Methanol). F: 87°.

**[2,6-Dibrom-4-jodoso-phenyl]-acetat**  $C_6H_5O_3Br_2I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 3,5-Dibrom-4-acetoxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_5O_2Cl_2Br_2I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot ICl_2$ . *B.* Aus [2,6-Dibrom-4-jod-phenyl]-acetat und Chlor in  $CCl_4$  (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 228). — Gelbe Nadeln. F: 116–117° (Zers.).

**2,4-Dijod-phenol**  $C_6H_4OI_2 = C_6H_3I_2 \cdot OH$  (*S.* 209). *B.* Durch Einw. von Jod auf 2,4-Bis-acetoxymercuri-phenol in essigsaurer Lösung (BRIEGER, *Ar.* 250, 63).

**4-Jod-2-jodoso-phenol** oder **2-Jod-4-jodoso-phenol**  $C_6H_4O_2I_2 = HO \cdot C_6H_3I \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 5-Jod-2-oxy- oder 3-Jod-4-oxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_4OCl_2I_2 = HO \cdot C_6H_3I \cdot ICl_2$ . *B.* Aus 2,4-Dijod-phenol und Chlor in  $CCl_4$  unter Eiskühlung (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 229). Orange gelb. F: 59–61° (Zers.). Zersetzt sich schnell unter Bildung von 6-Chlor-2,4-dijod-phenol.

**Methyl-[2,4-dijod-phenyl]-äther**, **2,4-Dijod-anisol**  $C_7H_5OI_2 = C_6H_4I_2 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 210). *B.* Aus p-Jod-anisol bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) unter Eiskühlung (ROBINSON, *Soc.* 109, 1083). Aus 4-Jod-2-amino-anisol durch Diazotieren und Behandeln mit KI-Lösung (R., *Soc.* 109, 1084). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 68°. — Gibt mit  $HNO_3$  2-Jod-4-nitro-anisol.

**[4-Jod-2-jodoso-phenyl]-acetat** oder **[2-Jod-4-jodoso-phenyl]-acetat**  $C_7H_5O_3I_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4I \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 5-Jod-2-acetoxy- oder 3-Jod-4-acetoxy-phenyljodidchlorid  $C_7H_5O_2Cl_2I_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4I \cdot ICl_2$ . *B.* Aus [2,4-Dijod-phenyl]-acetat und Chlor in  $CCl_4$  (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 229). Schwach gelb. F: 127–130° (Zers.). Zersetzt sich nach einigem Aufbewahren unter HCl-Entwicklung.

**Äthyl-[2,5-dijod-phenyl]-äther**, **2,5-Dijod-phenetol**  $C_8H_7OI_2 = C_6H_3I_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben p-Dijodbenzol beim Diazotieren von 2,5-Dijod-anilin mit Isoamylnitrit und Schwefelsäure in absol. Alkohol und Aufkochen der Lösung; wird ausschließlich erhalten, wenn das Aufkochen unter vermindertem oder erhöhtem Druck vorgenommen wird (BRENNANS, *C. r.* 158, 719; *Bl.* [4] 15, 382). — Prismen (aus Methanol). F: 46°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

**6-Chlor-2,4-dijod-phenol**  $C_6H_3OClI_2 = C_6H_2ClI_2 \cdot OH$ . *B.* Bei der Selbstzersetzung von 5-Jod-2-oxy- oder 3-Jod-4-oxy-phenyljodidchlorid (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 229). — Nadeln (aus Petroläther). F: 99°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure und etwas Schwefelsäure 6-Chlor-2,4-dinitro-phenol.



**6-Chlor-4-jod-2-jodoso-phenol** oder **6-Chlor-2-jod-4-jodoso-phenol**  $C_6H_3O_2ClI_2 = HO \cdot C_6H_2ClI \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 3-Chlor-5-jod-2-oxy- oder 5-Chlor-3-jod-4-oxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_3OCl_2I_2 = HO \cdot C_6H_2ClI \cdot ICl_2$ . B. Aus 6-Chlor-2,4-dijod-phenol und Chlor in  $CCl_4$  (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 230). Gelbliche Tafeln. F: 50° (Zers.). Zersetzt sich nach einiger Zeit unter HCl-Entwicklung.

**[6-Chlor-2,4-dijod-phenyl]-acetat**  $C_6H_3O_2ClI_2 = C_6H_2ClI_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Chlor-2,4-dijod-phenol und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 230). — Nadeln (aus wäbr. Methanol): F: 74—75°.

**[6-Chlor-4-jod-2-jodoso-phenyl]-acetat** oder **[6-Chlor-2-jod-4-jodoso-phenyl]-acetat**  $C_6H_3O_2ClI_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2ClI \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 3-Chlor-5-jod-2-acetoxy- oder 5-Chlor-3-jod-4-acetoxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_3O_2Cl_2I_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2ClI \cdot ICl_2$ . B. Aus [6-Chlor-2,4-dijod-phenyl]-acetat und Chlor in  $CCl_4$  (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 230). Gelbliche Nadeln. F: 110° (Zers.). Zersetzt sich nach einiger Zeit unter HCl-Entwicklung.

**4-Chlor-2,6-dijod-phenol**  $C_6H_3OClI_2 = C_6H_2ClI_2 \cdot OH$ . B. Durch Ansäuern einer mit Jod und  $KIO_3$  versetzten alkalischen Lösung von p-Chlor-phenol (HUNTER, JOYCE, *Am. Soc.* 39, 2643). — Hellgelbes Pulver (aus Alkohol). F: 107—108°. — Silbersalz. Ganz schwach citronengelb. Zersetzung durch Erhitzen mit Benzol oder mit Äthyljodid: H., J.

**Äthyl-[2,3,5-trijod-phenyl]-äther**, **2,3,5-Trijod-phenetol**  $C_8H_7OI_3 = C_6H_2I_3 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 211). B. Aus 2,3,5-Trijod-anilin durch Diazotieren mit Isoamylnitrit und Schwefelsäure in Alkohol und Aufkochen der Lösung (BRENNANS, *Bl.* [4] 15, 383). — F: 121°.

**2,4,6-Trijod-phenol**  $C_6H_3OI_3 = C_6H_2I_3 \cdot OH$  (S. 211). B. Durch Erhitzen von 2,6-Dijod-phenol-sulfonsäure-(4) mit konz. Salzsäure auf 120° im Einschlußrohr (RUPP, HERRMANN, *Ar.* 254, 492). Über die Konstitution des früher als „Tetrajoddiphenochinon“ aufgefaßten Nebenproduktes der Einw. von Jod auf alkal. Phenol-Lösung s. u. — Zur Darstellung durch Jodierung von Phenol in alkal. Lösung vgl. KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 224; WOOLLETT, *Am. Soc.* 38, 2475; DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 442. — F: 158—159° (RU., HERR.), 158° (RAIFORD, HEYL, *Am.* 44, 212), 156° (W.; D., P.), 155—156° (K., Mc C.). — Gibt mit Chlor in eiskaltem  $CCl_4$  oder in Petroläther 3,5-Dijod-2 (oder 4)-oxy-phenyljodidchlorid, in Eisessig bei Siedetemperatur Chloranil, bei 15° Tetrachlorcyclohexadienon („Trichlorphenolchlor“), wenig Chloranil und geringe Mengen einer bei 110° schmelzenden Substanz und eines öligen Produkts; ölige Produkte entstehen auch bei der Einw. von Chlor in  $CCl_4$  bei 50°, sowie in Chloroform oder Äther (K., Mc C., *Soc.* 103, 225). In Eisessig + Benzol gelöstes 2,4,6-Trijod-phenol liefert mit  $NaNO_2$  bei 12—15° 4,6-Dijod-2-nitro-phenol und 2,6-Dijod-4-nitro-phenol (RAL., HEYL). Das aus 2,4,6-Trijod-phenol beim Kochen mit konz. Sodalösung (LAUTEMANN, *A.* 120, 309) oder bei der Einw. von Jod und Sodalösung (BOUGAULT, *C. r.* 146, 1404; vgl. WILKIE, *C.* 1912 I, 1992) entstehende Produkt („Lautemanns Rot“), das im *Hptw.* (Bd. VII, S. 742) entsprechend der Auffassung von BOUGAULT als 3,5,3',5'-Tetrajod-diphenochinon-(4,4') beschrieben ist, besitzt nicht diese Konstitution (WOOLLETT, *Am. Soc.* 38, 2475); nach HUNTER, WOOLLETT (*Am. Soc.* 43, 135) liegt ein hochmolekulares Polymerisationsprodukt der Zusammensetzung  $(C_6H_2OI_3)_x$  vor, dem man keine bestimmte Konstitution zuschreiben kann. LAUTEMANN'S Rot entsteht auch bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf das Silbersalz des 2,4,6-Trijod-phenols; ein farbloses Polymerisationsprodukt  $(C_6H_2OI_3)_x$  erhält man durch Erwärmen des Silbersalzes mit Äthyljodid (Woo., *Am. Soc.* 38, 2476). —  $AgC_6H_2OI_3$ . Citronengelb; die von HANTZSCH, SCHOLTZE (*B.* 40, 4877, 4883) beschriebene farblose Form konnte nicht erhalten werden (Woo., *Am. Soc.* 38, 2476). —  $HgC_6H_2OI_3$ . Orangerot (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* 33, 203).

**4,6-Dijod-2-jodoso-phenol** oder **2,6-Dijod-4-jodoso-phenol**  $C_6H_3O_2I_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 3,5-Dijod-2 (oder 4)-oxy-phenyljodidchlorid  $C_6H_3OCl_2I_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot ICl_2$ . B. Aus 2,4,6-Trijod-phenol und Chlor in eiskaltem  $CCl_4$  oder in Petroläther (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 225). F: 55—60° (Zers.). Zersetzt sich beim Aufbewahren.

**[2,4,6-Trijod-phenyl]-acetat**  $C_8H_5O_2I_3 = C_6H_2I_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 212). B. Aus 2,4,6-Trijod-phenol und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 226). — F: 153° (K., Mc C.), 154° (RAIFORD, HEYL, *Am.* 44, 212).

**[4,6-Dijod-2-jodoso-phenyl]-acetat** oder **[2,6-Dijod-4-jodoso-phenyl]-acetat**  $C_8H_5O_2I_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2I_2 \cdot IO$ . Salzsaures Salz, 3,5-Dijod-2 (oder 4)-acetoxy-phenyljodidchlorid  $C_8H_5OCl_2I_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2I_2 \cdot ICl_2$ . B. Aus [2,4,6-Trijod-phenyl]-acetat und Chlor in  $CCl_4$  (KING, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 226). Gelb. F: 144—147° (Zers.). Zerfällt im Sonnenlicht in [2,4,6-Trijod-phenyl]-acetat und Chlor.

## e) Nitroso- und Nitro-Derivate des Phenols.

**Methyl-[3-nitroso-phenyl]-äther, m-Nitroso-anisol**  $C_6H_4O_2N = ON \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ .

B. Durch Oxydation des Ammoniumsalzes von m-Methoxy-phenylnitrosohydroxylamin mit frisch bereitetem Bromwasser bei  $-10^\circ$  (BAUDISCH, FÜRST, B. 48, 1668). — Krystalle (aus Ligroin). Färbt sich bei  $40^\circ$  grün und schmilzt bei  $48^\circ$  zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit; bei  $80^\circ$  erfolgt Braunfärbung. Löst sich mit grüner Farbe in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit 2,4-Dinitro-toluol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von alkoh. Kalilauge ein rotes Kondensationsprodukt. Färbt sich mit Chinaldinjodäthylat bei Gegenwart einer Spur Alkali dunkelviolett.

**3-Nitro-phenol, o-Nitro-phenol**  $C_6H_5O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 213). B. Bei der Reduktion von o-Dinitro-benzol mit Hydroxylamin in alkal. Lösung und folgendem Ansäuern, neben anderen Produkten (MEISENHEIMER, HESSE, B. 52, 1166). Über die Ausbeute an o-Nitro-phenol bei der Nitrierung verschiedener Ester des Phenols vgl. HOEFLAKE, R. 36, 54; HOLLEMAN, H., R. 36, 279. — Darst.: HART, Am. Soc. 32, 1105.

**Physikalische Eigenschaften.** Monoklin-prismatisch (STEINMETZ, Z. Kr. 54, 484; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 103). F:  $44,9^\circ$  (SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, Soc. 107, 1208); E:  $44,25^\circ$  (SWARTS, C. 1914 I, 1558; R. 33, 285),  $44,5^\circ$  (BÖESEKEN, R. 31, 355).  $Kp_{760}$ :  $214,5^\circ$  (teilweise Zersetzung) (JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 127). Kondensation von übersättigten Dämpfen: BECKER, Ph. Ch. 78, 48. Dichte in festem Zustande: 1,495 (St.).  $D_4^{20}$ : 1,2942;  $D_4^{25}$ : 1,2712;  $D_4^{27}$ : 1,2482 (BRAMLEY, Soc. 109, 457);  $D_4^{28}$ : 1,2583;  $D_4^{30}$ : 1,2323;  $D_4^{32}$ : 1,2052 (JAE.). Viscosität zwischen  $40^\circ$  (0,02755 g/cm sec) und  $80^\circ$  (0,0135 g/cm sec): Br. Viscosität bei  $45^\circ$ : 0,0234 g/cm sec (THOLE, Soc. 97, 2601); bei  $50^\circ$ : 0,0268 g/cm sec (Th., MUSSELL, DUNSTAN, Soc. 103, 1118). Zur Viscosität vgl. ferner KULLGREN, Öf. Sv. 1896, 649. Oberflächenspannung zwischen  $52^\circ$  (38,0 dyn/cm) und  $204^\circ$  (20,7 dyn/cm): JAE. Kryoskopische Konstante: 7,5 (für 1 kg Lösungsmittel) (St., Sp., D., Soc. 107, 1213). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 688,5 kcal/Mol (SWARTS). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, MC CLELAND, Soc. 103, 1101. Absorptionsspektrum der Lösungen s. u.

Löslichkeit (in g auf 100 g Lösung) von o-Nitro-phenol in Wasser zwischen  $38,4^\circ$  (0,321) und  $196,5^\circ$  (9,90) und von Wasser in o-Nitro-phenol zwischen  $59,3^\circ$  (0,76) und  $196,5^\circ$  (9,32): SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, Soc. 107, 1207; vgl. a. St., C. 1910 I, 1829. Löslichkeit (in g auf 100 g Lösung) in Toluol zwischen  $-0,6^\circ$  (27,0) und  $43,3^\circ$  (97,9); in Brombenzol zwischen  $20^\circ$  (48,8) und  $40^\circ$  (89,7) und in Äthylbromid zwischen  $15^\circ$  (40,0) und  $40^\circ$  (90,6): St., Sp., D., Soc. 107, 1212. Löslichkeit in Ameisensäure: ASCHAN, Ch. Z. 37, 1117; in einer wäBr. Lösung von Natrium-o-nitro-phenolat: St., C. 1910 I, 1829. Beeinflussung der gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Phenol durch Zusatz von o-Nitro-phenol: HOEFLAKE, R. 36, 47. — Gefrierpunkts-Erniedrigung von o-Nitro-phenol durch Zusatz von Wasser und von Toluol: St., Sp., D.; von Schwefelsäure: KENDALL, CARPENTER, Am. Soc. 36, 2509. Thermische Analyse des Systems mit Acetamid (Eutektikum bei  $41,2^\circ$  und ca. 5 Gew.-% Acetamid): KREMANN, AUER, M. 39, 458; mit Trichloressigsäure: KENDALL, Am. Soc. 38, 1316. Thermische Analyse des Systems mit Acenaphthen (Eutektikum bei  $32^\circ$  und 77 Gew.-% o-Nitro-phenol): KR., HAAS, M. 40, 192, 199; mit [2-Nitro-phenyl]-acetat: BÖESEKEN, R. 31, 356; mit Benzophenon: KR., ZECHNER, M. 39, 825; mit Benzamid: KR., AUER, M. 39, 463. Thermische Analyse des Systems mit Diphenylamin: KREMANN, SCHADINGER, M. 40, 49; GIUA, CHERCHI, G. 49 II, 268; mit  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthylamin: KR., GRASSER, M. 37, 746, 749; mit o-, m- und p-Phenyldiamin: KR., PETRITSCHKE, M. 38, 432; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, G. 43 II, 721; mit Dimethylpyrrol: KENDALL, Am. Soc. 36, 1237; mit Antipyrin: KREMANN, HAAS, M. 40, 175; vgl. REGENBOGEN, C. 1918 II, 625. — Dichte von Lösungen in Benzol und Alkohol: TYRER, Soc. 99, 873, 877. Dichten und Viscositäten von Gemischen von o-Nitro-phenol mit Anilin, Pyridin und Chinolin: BRAMLEY, Soc. 109, 457; mit p-Toluidin: THOLE, MUSSELL, DUNSTAN, Soc. 103, 1118. Dichte und Viscosität eines Gemisches mit Isoamylacetat bei  $25^\circ$ : THOLE, Soc. 97, 2602. Oberflächenspannung einer gesättigten wäßrigen Lösung: BERZELLER, Bio. Z. 66, 205.

Mol.-Refr. des o-Nitro-phenols in Chloroform, Methanol, Aceton und methylalkoholischer Kaliummethylat-Lösung: HANTZSCH, MEISENBURG, B. 43, 98. Absorptionsspektrum des o-Nitro-phenols und seines Natriumsalzes in wäBr. Lösung: WRIGHT, Soc. 105, 676. Absorptionsspektrum in Wasser, Hexan, Chloroform und Alkohol: WALJASCHKO, ZK. 42, 1008; C. 1910 II, 1752; in Wasser, Petroläther und Alkohol: BALY, TUCK, MARSDEN, Soc. 97, 584; in natriumäthylat-haltigem Alkohol: B., T., M.; Wa., ZK. 45, 233; C. 1913 I, 2029; GIBBS, PRATT, C. 1913 I, 2029. Die spezif. Farbatärke von wäßrigen und alkoholischen Lösungen nimmt mit der Verdünnung zu (SCHABWIN, ZK. 42, 239; C. 1910 I, 1706, 2084). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: CALCAGNI, G. 45 II, 366. Elektrische Doppelbrechung

der Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* 17, 15. Zerstäubungs-Elektrizität von Gemischen von o-Nitro-phenol mit wäbr. NaCl- bzw. KCl-Lösungen und Schwefelsäure: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] 51, 542. — Beschleunigung der Zersetzung von Diazoessigsäure durch o-Nitro-phenol: CALCAGNI, *G.* 45 II, 365.

**Chemisches Verhalten.** Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat: HINSELMAN, *Soc.* 115, 1187. o-Nitro-phenol wird in wäbrig-alkoholischer Lösung durch  $NaH_2PO_4$  in Gegenwart von schwammigem Kupfer zu o-Amino-phenol reduziert (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 955). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entstehen außer 4-Brom-2-nitro-phenol und 4,6-Dibrom-2-nitro-phenol geringe Mengen 6-Brom-2-nitro-phenol (VAN ERP, *R.* 29, 190, 196). Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Jod-Kaliumjodid-Lösung in der Wärme das Ammoniumsalz von 4,6-Dijod-2-nitro-phenol (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 445). Mit  $SeO_2$  in konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Verbindung (wenig löslich in Wasser und in verd. Säuren, leicht löslich in Alkalien und Ameisensäure; verpufft beim Erhitzen) (Höchster Farb., D. R. P. 299510; *C.* 1917 II, 509; *Frdl.* 13, 940). — (Beim Erhitzen von o-Nitro-phenol mit Tetrachlorkohlenstoff . . .); bei Gegenwart von Kupferpulver genügt bloßes Kochen mit wäbr. Natronlauge, um die Reaktion herbeizuführen (ZELTNER, LANDAT, D. R. P. 258887; *C.* 1913 I, 1641; *Frdl.* 11, 208). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Acetanhydrid bei 98° ohne und mit Katalysatoren: BÖSEKEN, *R.* 31, 355; B., v. d. BERG, KERSTJENS, *R.* 35, 320. o-Nitro-phenol liefert mit Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin in Gegenwart von alkoh. Kalilauge Glycerin- $\alpha$ -[2-nitro-phenyläther], mit  $\alpha$ -Dichlorhydrin Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -bis-[2-nitro-phenyläther] und den o-Nitro-phenyl-äther des Glycids (Syst. No. 2380) (BREXANS, *Bl.* [4] 13, 526). Gibt mit Benzophenonchlorid in Gegenwart von  $AlCl_3$  Diphenyl-[3-nitro-4-oxo-phenyl]-carbinol (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* 38, 1804). Gibt beim Erwärmen mit Äthylendioxyd in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat Äthylenglykol-mono-[2-nitro-phenyläther]; Geschwindigkeit dieser Reaktion und der Reaktion mit Propylenoxyd: BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123, 2138. Verhalten bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* 52, 1993. Bestimmung von o-Nitro-phenol neben p-Nitro-phenol: HOEFLAKE, *R.* 36, 50.

Verbindung von o-Nitro-phenol mit Hydrazin  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH + N_2H_4$ . Rechteckige, pleochroitische (hellgelb-orangefarbene) Platten (aus Alkohol). Löslich in ca. 100 Tln. Alkohol (HOFMANN, KIRMSEUTHER, *B.* 43, 1766). Wird durch verd. Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol in die Komponenten gespalten. — Kaliumsalz. Über eine kristallinisch-flüssige Form der entwässerten Verbindung vgl. VORLÄNDER, *B.* 43, 3130. Elektrische Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* 2, 141.

**Methyl-[2-nitro-phenyl]-äther**, o-Nitro-anisol  $C_7H_7O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 217). *B.* In quantitativer Ausbeute beim Erwärmen von o-Chlor-nitrobenzol mit 1 Mol Natriummethylat in verdünnter methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr (LOBBY DE BRUYN, *R.* 9, 200; HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* 35, 17, 26). Kinetik dieser Reaktion bei 85° und 110°: HO., DE M. —  $F$ : 10° (JÄGGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 130).  $K_p$ : 272° (J.), 273° (HO., DE M.).  $D^{25}_D$ : 1,2472;  $D^{25}_M$ : 1,2218;  $D^{25}_P$ : 1,1970 (J.). Oberflächenspannung zwischen 0° (50,8 dyn/cm) und 212° (26,5 dyn/cm): J. Mol.-Refr. in Methanol, Aceton und Chloroform: HANTZSCH, MEISENBURG, *B.* 43, 99. Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand bei verschiedenen Temperaturen und Drucken: PURVIS, MC CLELAND, *Soc.* 103, 1102. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol und Petroläther: BALLY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 584; in Wasser, Hexan und Alkohol: WALJASCHKO, *W.* 42, 1009; *C.* 1910 II, 1752; in Alkohol und konz. Schwefelsäure: BALLY, RICE, *Soc.* 101, 1477. — o-Nitro-anisol liefert mit  $SOCl_2$  bei 180—200° 2,4,6-Trichlor-phenol und andere Produkte (H. MEYER, *M.* 38, 726). Gibt in Salpetersäure (D: 1,4) mit Jod 4-Jod-2-nitro-anisol (ROBINSON, *Soc.* 109, 1084).

**Äthyl-[2-nitro-phenyl]-äther**, o-Nitro-phenetol  $C_8H_9O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 218).  $F$ : 2,1°;  $K_p$ : 275° (SWARTS, *C.* 1914 I, 1558; *R.* 33, 288). Kryoskopische Konstante: Sw. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1021,4 kcal/Mol (Sw.). — Verhalten bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* 52, 1994.

**Allyl-[2-nitro-phenyl]-äther**  $C_9H_9O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$ . *B.* Beim Kochen von o-Nitro-phenol in Aceton-Lösung mit Allylbromid und  $K_2CO_3$  (CLAISEN, EISELEB, *A.* 401, 59). — Schwach riechendes, gelbes Öl.  $K_{p15}$ : 155°. — Lagert sich oberhalb 180° zum Teil in 3-Nitro-2-oxo-1-allyl-benzol um.

**Phenyl-[2-nitro-phenyl]-äther**, 2-Nitro-diphenyläther  $C_{12}H_9O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S.* 218). *B.* Über die vermutliche Bildung bei der Nitrierung von Diphenyläther in Eisessig vgl. MAILHE, MURAT, *C. r.* 154, 716; *Bl.* [4] 11, 446. Entsteht beim Erwärmen von Kaliumphenolat mit o-Brom-nitrobenzol auf dem Wasserbad (JONES, COOK, *Am. Soc.* 38, 1537). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedet bei 13 mm Druck unzersetzt;  $K_{p25}$ : 195—197° (teilweise Zersetzung) (J. C.).  $D^{25}_M$ : 1,2539; Viskosität bei 25°: J. C. Oberflächenspannung bei 25°: 44,8 dyn/cm;  $n^{25}_D$ : 1,575 (J., C.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (J., C.).

**Äthylenglykol-mono-[2-nitro-phenyläther]**  $C_8H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erwärmen von o-Nitro-phenol in alkoh. Lösung mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Natriumäthylat (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2117, 2138). — Gelbliche Prismen (aus Essigester durch Petroläther gefällt). *F.*: 35–36°.

**Glycerin- $\alpha$ -[2-nitro-phenyläther]**  $C_9H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Entsteht in beinahe quantitativer Ausbeute, wenn man auf o-Nitro-phenol-kalium in alkoh. Lösung Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in der Siedehitze einwirken läßt (BRENANS, *Bl.* [4] 13, 526). — Gelbliche Blättchen (aus absol. Äther). *F.*: 45°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, weniger in Wasser, Äther, Petroläther und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Glycerin- $\alpha$ -[2-amino-phenyläther].

**Glycerin- $\alpha\alpha'$ -bis-[2-nitro-phenyläther]**  $C_{15}H_{19}O_5N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2]_2CH \cdot OH$ . *B.* Entsteht neben dem o-Nitro-phenyläther des Glycids, wenn man 1 Mol  $\alpha$ -Dichlorhydrin auf 1 Mol o-Nitro-phenol in 2 Mol 30%iger Natronlauge mehrere Wochen lang einwirken läßt (BRENANS, *Bl.* [4] 13, 528). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 122°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol in der Kälte.

**Essigsäure-[2-nitro-phenylester], [2-Nitro-phenyl]-acetat**  $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S.* 219). *B.* Geschwindigkeit der Bildung aus o-Nitro-phenol und Acetanhydrid allein und in Gegenwart von Katalysatoren: BÖSEKEN, *R.* 31, 355. — *F.*: 39–40° (WAL-JASCHKO, *Ж.* 42, 962; *C.* 1910 II, 1752); *E.*: 37,5° (*B.*). Thermische Analyse des Systems mit o-Nitro-phenol (Eutektikum bei ca. 14,4° und 67 Mol.-% Nitrophenylacetat): *B.* Absorptionsspektrum in Wasser, Hexan und Alkohol: *W.*, *Ж.* 42, 1011.

**Chloressigsäure-[2-nitro-phenylester]**  $C_8H_7O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus o-Nitro-phenol und Chloracetylchlorid in äther. Lösung in Gegenwart von Pyridin (MANNICH, DRAUZBURG, *Ar.* 250, 538). — Nadeln. *F.*: 63°.

**Bromessigsäure-[2-nitro-phenylester]**  $C_8H_7O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$ . *B.* Beim Zufügen von Bromacetylchlorid zu einer Lösung von o-Nitro-phenol in 1n-Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 469). — Krystalle (aus absol. Alkohol). *F.*: 55,5–56° (korr.). Ziemlich löslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Gibt eine Additionsverbindung mit Hexamethylentetramin (*s.* *Ergw.* Bd. I, S. 312).

**Oxalsäure-bis-[2-nitro-phenylester], Bis-[2-nitro-phenyl]-oxalat**  $C_{14}H_9O_8N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO]_2$ . *B.* Beim Versetzen von Oxalylchlorid-Pyridin mit einer Lösung von o-Nitro-phenol in Pyridin bei 0° (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* 37, 2719). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 185°. Löslich in Chloroform und Eisessig, sehr wenig löslich in Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther.

**Kohlensäure-isoamylester-[2-nitro-phenylester], Isoamyl-[2-nitro-phenyl]-carbonat**  $C_{15}H_{19}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Über Bildung und Reduktion zu Kohlensäure-isoamylester-[2-amino-phenylester] bzw. [2-Oxy-phenyl]-carbamidsäure-isoamylester vgl. RANSOM, NELSON, *Am. Soc.* 36, 391.

**2-Nitro-phenoxyessigsäure, 2-Nitro-phenylätherglykolsäure**  $C_8H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (*S.* 220). *B.* (Durch Erhitzen von o-Nitro-phenol-natrium .... (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 283); vgl. a. R. MEYER, DUCZMAL, *B.* 46, 3378; JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2191). — Wird durch  $FeSO_4$  in Natronlauge zum Lactam der 2-Amino-phenoxyessigsäure (*Syst.* No. 4278) reduziert (*J.*, *H.*).

**2-Nitro-phenoxyessigsäure-ohlorid**  $C_8H_7O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$ . *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-phenoxyessigsäure mit  $PCl_5$  in Toluol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2434). — Gelbliche, seidige Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 41–42° (korr.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

**2-Nitro-phenoxyessigsäure-amid**  $C_8H_9O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Schütteln der äther. Lösung von 2-Nitro-phenoxyessigsäure-methylester mit konz. Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2421). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 194,5° bis 195,5° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton. — Gibt mit  $FeSO_4$  und Ammoniak das Lactam der 2-Amino-phenoxyessigsäure (*Syst.* No. 4278).

**[2-Nitro-phenoxy-acetyl]-harnstoff**  $C_9H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-phenoxyessigsäurechlorid und Harnstoff in siedendem Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2434). — Crèmefarbene Prismen (aus 50%igem Alkohol). *F.*: 186° bis 188° (*Zers.*). In der Kälte löslich in Aceton, in der Siedehitze in Wasser und Alkohol. — Bei der Reduktion entsteht das Lactam der 2-Amino-phenoxyessigsäure.

**Diglykolsäure-bis-[2-nitro-phenylester]**  $C_{16}H_{13}O_7N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)_2O$ . *B.* Aus o-Nitro-phenol, in Alkalilauge gelöst, und Diglykolsäuredichlorid (BÖHRINGER & Söhne, D. R. P. 223305; *C.* 1910 II, 349; *Frdl.* 10, 1085). — Blättchen (aus Benzol). *F.*: 164°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther.

**3-Nitro-phenol**, **m-Nitro-phenol**  $C_6H_5O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 222). Zur Darst. aus m-Nitranilin vgl. BAMBERGER, B. 48, 1355; Organic Syntheses 8 [New York 1923], S. 87. — Man diazotiert eine möglichst homogene Mischung von 210 g gepulvertem m-Nitranilin mit 330 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure + 450 cm<sup>3</sup> Wasser und 800 g Eis bei 0—5° im Laufe von 8—10 Minuten mit einer Lösung von 105 g NaNO<sub>2</sub> in 250 cm<sup>3</sup> Wasser bis zur bleibenden Blaufärbung von Jodkalium-Stärkepapier; hierauf fügt man die diazotierte Lösung, dann in kleinen Portionen das kristallisierte Diazoniumsulfat zu einer heftig siedenden Mischung von 1 l konz. Schwefelsäure und 750 cm<sup>3</sup> Wasser, läßt unter starkem Rühren schnell abkühlen und wäscht das abgesaugte Rohprodukt mit 450 cm<sup>3</sup> Eiswasser; Ausbeute: 81—86% der Theorie (Organic Syntheses 8 [New York 1923], S. 80).

Über die Kristallform vgl. STEINMETZ, Z. Kr. 54, 485. E: 95,6° (SWARTS, C. 1914 I, 1558; R. 33, 287); F: 95,1° (SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, Soc. 107, 1208), 96° (JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 127). Dichte in festem Zustande: 1,492 (St.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,2797; D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 1,2588; D<sub>4</sub><sup>30</sup>: 1,2359 (JAE.). Viscosität: KULLGREN, Öf. Sv. 1896, 649. Oberflächenspannung zwischen 110° (40,0 dyn/cm) und 218° (30,6 dyn/cm): JAE. Kryoakopische Konstante: 7,8 (für 1 kg Lösungsmittel) (S., S., D., Soc. 107, 1213). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 684,8 kcal/Mol (SWARTS).

Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung ist 0,0974 n (KNOX, RICHARDS, Soc. 115, 521). Löslichkeit in Wasser zwischen 40° (3,02 g) und der kritischen Lösungstemperatur 98,7° (40,9 g in 100 g Lösung); Löslichkeit von Wasser in Nitrophenol zwischen 55,8° (28,4 g in 100 g Lösung) und 98,7°: SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, Soc. 107, 1207. Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration: KN., R. Gefrierpunkts-Erniedrigung von m-Nitrophenol durch Wasser und durch Toluol: S., S., D., Soc. 107, 1207, 1212. Thermische Analyse der Systeme mit Schwefelsäure und Acetamid s. u. Thermische Analyse des Systems mit Trichloressigsäure: KENDALL, Am. Soc. 38, 1316; mit Acenaphthen (Eutektikum bei 73,5° und ca. 53 Gew.-% m-Nitro-phenol): KREMANN, HAAS, M. 40, 192, 201; mit Benzophenon: KR., ZECHNER, M. 39, 822; mit Benzamid: KR., AUER, M. 39, 466; mit Diphenylamin: KR., SCHADINGER, M. 40, 50; mit p-Toluidin: KR., PETRITSCHKE, M. 38, 396; mit  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthylamin: KR., GRASSER, M. 37, 747, 750; mit o-, m- und p-Phenylendiamin: KR., P., M. 38, 432; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, G. 43 II, 722; mit Dimethylpyron: KENDALL, Am. Soc. 36, 1237; mit Antipyrin: REGENBOGEN, C. 1918 II, 624; KR., HAAS, M. 40, 160; mit Methylphenylpyrazolon und Pyramidon: R. — Mol.-Refr. des m-Nitro-phenols in Methanol und seiner Salze in Methanol und Äthylalkohol: HANTZSCH, MEISENBURG, B. 43, 99. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol, Wasser und Petroläther: BALY, TUCK, MARSDEN, Soc. 97, 586; in Wasser, Chloroform und Alkohol: WALJASCHKO, K. 42, 1012; C. 1910 II, 1752; in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: B., T., M.; W., K. 45, 236; C. 1913 I, 2029. Elektrische Leitfähigkeit der Lösung in p-Azoxypheenetol und ihre Beeinflussung durch Magnetfelder: SVEDBERG, C. 1918 I, 540. Elektrische Doppelbrechung binodischer Lösungen: LIPPMANN, Z. El. Ch. 17, 15. Zerstäubungselektrizität von Gemischen mit wäßr. NaCl- bzw. KCl-Lösungen und Schwefelsäure: CHRISTIANSEN, Ann. Phys. [4] 51, 542. Elektrolytische Dissoziationskonstante zwischen 10° ( $3,3 \times 10^{-5}$ ) und 50° ( $9,5 \times 10^{-5}$ ) (aus der Leitfähigkeit berechnet): LUNDÉN, Ph. Ch. 70, 252.

Geschwindigkeit der Oxydation von m-Nitro-phenol durch Permanganat: HINSHELWOOD, Soc. 115, 1187. Durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak in 90%igem Alkohol und Behandeln des bei 0° mit Ammoniak gesättigten Reaktionsproduktes mit Isoamylnitrit entsteht das Ammoniumsalz des m-Oxy-phenylnitrosohydroxylamins (Syst. No. 2221) (BAUDISCH, KLAUS, B. 50, 330). Gibt in heißer ammoniakalischer Lösung mit Jod das Ammoniumsalz des 2-Jod-3-nitro-phenols (DATTA, PROSAD, Am. Soc. 39, 445). Gibt beim Erwärmen mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Natriumäthylat Äthylenglykol-mono-[3-nitrophenyläther]; Geschwindigkeit dieser Reaktion und der Reaktion mit Propylenoxyd in natriumäthylat-haltigem Alkohol: BOYD, MARLE, Soc. 105, 2123, 2138. Das Natriumsalz gibt mit Phosgen in Benzol Kohlensäure-[3-nitro-phenylester]-chlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 287805; C. 1915 II, 1062; Frdl. 12, 693). — Eiweißfällende und bakterioide Wirkung: COOPER, Biochem. J. 7, 177. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, B. 52, 1993.

$2C_6H_5O_2N + H_2SO_4$ . Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 83° (KENDALL, CARPENTER, Am. Soc. 38, 2510). — Verbindung von m-Nitro-phenol mit Acetamid  $C_6H_5O_2N + CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 51,5° (KREMANN, AUER, M. 39, 458). Gibt mit m-Nitrophenol ein Eutektikum bei 25° und 22 Gew.-% Acetamid, mit Acetamid ein Eutektikum bei 42,1° und 46% Acetamid.

Kaliumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung: LIFSCHITZ, BECK, Helv. 2, 141.

Methyl-[3-nitro-phenyl]-äther, m-Nitro-anisol  $C_6H_5O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 224). F: 38—39°. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser, Hexan und Alkohol: WALJASCHKO, K. 42, 962, 1013; C. 1910 II, 1752.

**Äthyl-[3-nitro-phenyl]-äther**, m-Nitro-phenetol  $C_6H_5O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 224). F:  $34^\circ$  (SWARTS, C. 1914 I, 1558; R. 33, 288). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1009,4 kcal/Mol (SW.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol und Petroläther: BALY, TUCK, MARSDEN, Soc. 97, 586.

**Äthylenglykol-mono-[3-nitro-phenyläther]**  $C_6H_5O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim Erwärmen von m-Nitro-phenol mit Äthylenoxyd und Natriumäthylat in Alkohol (BOYD, MARLE, Soc. 105, 2138). — Fast farblose Prismen (aus Essigester durch Petroläther). F:  $87-88^\circ$ .

**Essigsäure-[3-nitro-phenylester]**, [3-Nitro-phenyl]-acetat  $C_6H_5O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von m-Nitro-phenol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (WALJASCHKO, Ж. 42, 962; C. 1910 II, 1752). — Flache Nadeln (aus Petroläther). F:  $55-56^\circ$ . Absorptionsspektrum in Wasser, Hexan und Alkohol: W., Ж. 42, 1014.

**Kohlensäure- $\beta$ -diäthylamino-äthylester]-[3-nitro-phenylester]**  $C_{13}H_{18}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus Kohlensäure-[3-nitro-phenylester]-chlorid und  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (Höchstes Farbw., D. R. P. 287805; C. 1915 II, 1062; Frdl. 12, 693). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F:  $140^\circ$  (Zers.). Gibt bei der Reduktion mit  $SnCl_2$  und konz. Salzsäure Kohlensäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthylester]-[3-amino-phenylester].

**Kohlensäure-[3-nitro-phenylester]-chlorid**  $C_6H_5O_2NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCl$ . B. Aus dem Natriumsalz des m-Nitro-phenols und Phosgen in Benzol (Höchstes Farbw., D. R. P. 287805; C. 1915 II, 1062; Frdl. 12, 693). —  $Kp_{15}$ :  $156^\circ$ .

**3-Nitro-phenoxyessigsäure**, 3-Nitro-phenylätherglykolsäure  $C_6H_5O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 225). B. Man erhitzt 1 Mol m-Nitro-phenol mit 2 Mol 20%iger Natronlauge und 1 Mol Chloressigsäure auf dem Wasserbad; Ausbeute: ca. 40% der Theorie (R. MEYER, DUCZMAL, B. 46, 3377). Der Äthylester entsteht durch Kochen von je 1 Mol m-Nitro-phenol, Chloressigsäureäthylester und Natriumäthylat in absol. Alkohol (HEWITT, JOHNSON, POPE, Soc. 103, 1631) oder aus dem wasserfreien Natriumsalz des m-Nitro-phenols und Chloressigsäureäthylester bei  $130-175^\circ$  (JACOBS, HEIDELBERGER, Am. Soc. 39, 2191). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F:  $154-155^\circ$  (M., D.),  $154-155^\circ$  (korr.) (J., H.). Leicht löslich in Essigsäure, schwer in Benzol, Chloroform und Toluol (J., H.).

**3-Nitro-phenoxyessigsäure-äthylester**  $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe bei 3-Nitro-phenoxyessigsäure. — Gelbe, zähe Flüssigkeit.  $Kp_{30}$ :  $208-212^\circ$  (HEWITT, JOHNSON, POPE, Soc. 103, 1631).

#### 4-Nitro-phenol, p-Nitro-phenol $C_6H_5O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (S. 226).

**Physikalische Eigenschaften.** Über die Polymorphie von p-Nitro-phenol und die Lage des Umwandlungspunktes zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form vgl. SIDGWICK, Soc. 107, 676. — F:  $113,8^\circ$  (SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, Soc. 107, 1208); E:  $114^\circ$  (SWARTS, C. 1914 I, 1558; R. 33, 286). Schmelzpunkt unter hohen Drucken bis zu 4000 kg/cm<sup>2</sup>: BRIDGMAN, Phys. Rev. [2] 6 [1915], 16. Volumänderung beim Schmelzen unter hohen Drucken: BR.  $D_4^{20}$ : 1,2703;  $D_4^{25}$ : 1,2532;  $D_4^{30}$ : 1,2361 (JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 128). Viscosität: KULLGREN, Öf. Sv. 1896, 649. Oberflächenspannung zwischen  $117^\circ$  (43,3 dyn/cm) und  $196,5^\circ$  (35,6 dyn/cm): JAE. Kryoskopische Konstante: 8,6 (für 1 kg Lösungsmittel) (SI., SP., D., Soc. 107, 1213). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 688,6 kcal/Mol (SWARTS). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, Bl. [4] 9, 339.

Die bei  $25^\circ$  gesättigte wäßrige Lösung ist 0,1097 n (KNOX, RICHARDS, Soc. 115, 520). Löslichkeit in Wasser zwischen  $34,8^\circ$  (2,91 g in 100 g) und der kritischen Lösungstemperatur  $92,8^\circ$  (33,2 g in 100 g Lösung); Löslichkeit von Wasser in p-Nitro-phenol: SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, Soc. 107, 1207. Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration: KN., R. Löslichkeit in Ameisensäure: ASCHAN, Ch. Z. 37, 1117. Die bei  $5^\circ$  gesättigte Lösung in Benzol enthält 7,1 g p-Nitro-phenol im Liter (SIDGWICK, Soc. 107, 677). Löslichkeit in Toluol zwischen  $70^\circ$  (18,5 g) und  $110^\circ$  (96,3 g in 100 g Lösung), in Brombenzol zwischen  $80^\circ$  (32,7 g) und  $110^\circ$  (96,3 g in 100 g Lösung) und in Äthylbromid zwischen  $70^\circ$  (31,0 g) und  $110^\circ$  (98,0 g in 100 g Lösung): S., S., D., Soc. 107, 1213. Beeinflussung der gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Phenol durch Zusatz von p-Nitro-phenol: HOEFLAKE, R. 36, 49. Erniedrigung des Gefrierpunktes von p-Nitro-phenol durch Wasser und Toluol: S., S., D. Thermische Analyse der Systeme mit Schwefelsäure und Acetamid s. bei den Additionsverbindungen, S. 118. Thermische Analyse des Systems mit Trichloressigsäure: KENDALL, Am. Soc. 38, 1316; mit Acenaphthen (Eutektikum bei  $80^\circ$  und 33 Gew.-% p-Nitro-phenol): KREMAN, HAAS, M. 40, 192, 202. Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzophenon: KR., ZECHNER, M. 39, 823; mit Benzamid: KR., AUER, M. 39, 464; mit Diphenylamin: KR., SCHADINGER,



M. 40, 51; mit p-Toluidin: KR., PETRITSCHKE, M. 38, 398; mit  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthylamin: KR., GRASSER, M. 37, 748, 750; mit o-, m- und p-Phenylendiamin: KR., P., M. 38, 426; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, G. 43 II, 723; mit Dimethylpyron: KENDALL, Am. Soc. 36, 1237; mit Antipyrin: REGENBOGEN, C. 1918 II, 624; KR., HAAS, M. 40, 159; mit Methylphenylpyrazolon und Pyramidon: R. — Ebullioskopisches Verhalten in Wasser und Benzol: PEDDLE, TURNER, Soc. 99, 690. Oberflächenspannung einer gesättigten wäßrigen Lösung: BEBZELLER, Bio. Z. 66, 205.

Mol.-Refr. von p-Nitro-phenol in Methanol, Aceton und Isobutylbutyrat und von p-Nitro-phenol-Kalium in Methanol: HANTZSCH, MEISENBURG, B. 43, 98. Absorptionsspektrum des p-Nitro-phenols in Wasser: WRIGHT, Soc. 105, 676; in Wasser, wäßrigem und absolutem Alkohol: BORTINI, Ph. Ch. 87, 109; in Wasser, Alkohol und Petroläther: BÄLY, TUCK, MARSDEN, Soc. 97, 587. Absorptionsspektrum in neutralem und salzsäurehaltigem Alkohol: WALJASCHKO, ZK. 42, 1016; C. 1910 II, 1752. Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in Wasser: WRIGHT; in Alkohol: WA., ZK. 45, 239; C. 1913 I, 2029; GIBBS, PRATT, C. 1913 I, 2029; BÄLY, TUCK, MARSDEN, Soc. 97, 587; in wäßr. Alkohol: W. M. FISCHER, ZK. 46, 1269; Ph. Ch. 92, 598. Die spezif. Farbstärke von wäßrigen und alkoholischen Lösungen nimmt mit der Verdünnung zu (SCHARWIN, ZK. 42, 243; C. 1910 I, 1706, 2084). — Elektrische Leitfähigkeit von p-Nitro-phenol in 80%igem Alkohol: HÄGGLUND, C. 1911 II, 825; J. Chim. phys. 10, 215, 221; in Wasser: CALCAGNI, G. 45 II, 366. Elektrische Doppelbrechung benzolischer Lösungen: LEPPMANN, Z. El. Ch. 17, 15. Zerstäubungselektrizität von Gemischen mit wäßr. NaCl- bzw. KCl-Lösungen und Schwefelsäure: CHRISTIANSEN, Ann. Phys. [4] 51, 542. Einfluß von p-Nitro-phenol auf das Potential einer Quecksilberoxyd-Elektrode: KOLTHOFF, C. 1918 I, 1183. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 80%igem Alkohol: HÄGGLUND, C. 1911 II, 825; J. Chim. phys. 10, 215. Beschleunigung der Zersetzung von Diazoesäureestern durch p-Nitro-phenol: CALCAGNI, G. 45 II, 365. — Verwendung als Indikator in der Acidimetrie: RUPP, Ar. 249, 66; in Gegenwart von Neutralsalzen: MICHAELIS, RONA, Bio. Z. 23, 63; KOLTHOFF, C. 1916 II, 278; 1918 I, 1183.

Chemisches Verhalten. Geschwindigkeit der Oxydation von p-Nitro-phenol durch  $KMnO_4$ : HINSHELWOOD, Soc. 115, 1182. Liefert bei der Hydrierung in absol. Äther in Gegenwart von Platinschwarz (CUSMANO, R. A. L. [5] 26 II, 89) oder beim Behandeln mit  $NaH_2PO_4$  in Gegenwart von schwammigem Kupfer in wäßrig-alkoholischer Lösung (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 7, 956) p-Amino-phenol. Durch elektrolytische Reduktion von p-Nitro-phenol in Gegenwart von Anilin + salzsäurem Anilin entsteht 2,5-Dianilino-p-chinon-monoanil (Syst. No. 1874) (LÖB, Z. El. Ch. 6, 442; vgl. LÖB, D. R. P. 116336; C. 1901 I, 75). (Die Einw. von Brom führt zu 2-Brom-4-nitro-phenol und 2,6-Dibrom-4-nitro-phenol ... A. 289, 94; vgl. VAN ERP, R. 29, 220. Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Jod-Kaliumjodid-Lösung in der Wärme 2,6-Dijod-4-nitro-phenol (DATTA, PHOSAD, Am. Soc. 39, 446). Liefert mit  $SOCl_2$  und Pyridin Schwefelsäure-bis-[4-nitro-phenylester] (RICHTER, B. 49, 2345). Mit Selen in konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Verbindung (leicht löslich in Alkalien, löslich in Ameisensäure, schwer in Äther; verpufft beim Erhitzen) (Höchster Farbw., D. R. P. 299510; C. 1917 II, 509; Frdl. 13, 940). — p-Nitro-phenol gibt mit Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin in Gegenwart von alkoh. Kalilauge Glycerin- $\alpha$ -[4-nitro-phenyläther] (BRENNANS, Bl. [4] 13, 528); mit Epichlorhydrin (MARLE, Soc. 101, 308, 313) oder  $\alpha$ -Dichlorhydrin (FOURNEAU, C. 1910 I, 1134; POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 228205; C. 1910 II, 1790; Frdl. 10, 1173) in alkal. Lösung entstehen  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -[4-nitro-phenoxy]-propan, Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -bis-[4-nitro-phenyläther] und der p-Nitro-phenyläther des Glycids (Syst. No. 2380). Gibt mit Äthylendioxyd in natriumäthylat-haltigem, heißem Alkohol Äthylenglykol-mono-[4-nitro-phenyläther], mit Propylenoxyd Propylenglykol- $\alpha$  (oder  $\beta$ )-[4-nitro-phenyläther]; Geschwindigkeit dieser Reaktionen: BOYD, MARLE, Soc. 105, 2123, 2133.

S. 228, Z. 22—20 v. u. statt „eine Base ... LÖB“ lies „2,5-Dianilino-p-chinonmonoanil (Syst. No. 1874) (LÖB, Z. El. Ch. 6, 442; vgl. L.“

Eiweißfällende und bactericide Wirkung: COOPER, Biochem. J. 7, 177, 194. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, B. 52, 1993.

Verbindung von p-Nitro-phenol mit Schwefelsäure  $2C_6H_5O_2N + H_2SO_4$ . Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 90° (KENDALL, CARPENTER, Am. Soc. 36, 2510). — Verbindung von p-Nitro-phenol mit Acetamid  $C_6H_5O_2N + CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 96,1° (KREMMANN, AUER, M. 39, 458). Gibt Eutektika mit p-Nitro-phenol bei 77,5° und 14 Gew.-% Acetamid und mit Acetamid bei 68,3° und 69% Acetamid.

Ammoniumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in 80%igem Alkohol: HÄGGLUND, C. 1911 II, 825; J. Chim. phys. 10, 221. — Hydrazinsalz. Pleochroitische (orange-gelb und braun-gelb) Prismen (aus Alkohol) (HOFMANN, KIRMBREUTHER, B. 43, 1766). —  $NaC_6H_4O_2N + 2H_2O$ . Existiert in einer gelben und einer orangefarbenen Modifikation (W. M. FISCHER, ZK. 46, 1262; Ph. Ch. 92, 592). Löslichkeit bei 25° in Wasser: 5,64 g wasserfreies Salz in 100 cm<sup>3</sup> Lösung; in absol. Alkohol: 4,41 g; Löslichkeit in Wasser-Alkohol-Gemischen: F. —  $NaC_6H_4O_2N + 4H_2O$ . Verliert in 20%igem Alkohol  $2H_2O$  (W. M. FISCHER, ZK. 46, 1262; Ph. Ch. 92,

592). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 5,635 g wasserfreies Salz in 100 cm<sup>3</sup> Lösung. Lichtabsorption der Lösungen in Wasser-Alkohol-Gemischen: F., *JK.* 46, 1269; *Ph. Ch.* 92, 598. —  $\text{KC}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}$ . Tritt nach VORLÄNDER (*B.* 43, 3130) in einer krystallinisch-flüssigen Form auf. Ist gelb, wird beim Erhitzen orangerot (V.). Elektrische Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* 2, 141.

**Methyl-[4-nitro-phenyl]-äther, p-Nitro-anisol**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 230). *B.* Beim Erhitzen von p-Chlor-nitrobenzol mit 1 Mol Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* 35, 17). Kinetik dieser Reaktion bei 85° und 110°: HO., DE M., *R.* 35, 25. Aus p-Methoxy-azobenzol und Salpetersäure (D: 1,40) (CHARRIER, FERRERI, *G.* 44 I, 175). — Sintert ab 51°; F: 54° (CH., F.), 52,5° (HO., DE M.), 55° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 130). Abhängigkeit des Schmelzpunkts vom Druck p (in kg/cm<sup>2</sup>) zwischen 1 und 2500 kg/cm<sup>2</sup>: F: 52,5 + 0,02365 p - 0,00000113 p<sup>2</sup> (PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, *JK.* 44, 122; *C.* 1912 I, 1946). Kp: 259° (J.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,2012; D<sub>100</sub><sup>20</sup>: 1,1775; D<sub>150</sub><sup>20</sup>: 1,1535 (J.). Oberflächenspannung zwischen 60,5° (40,9 dyn/cm) und 220° (24,5 dyn/cm): J. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes bei verschiedenen Drucken und Temperaturen: PURVIS, MC CLELAND, *Soc.* 103, 1102. Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: WALJASCHKO, *JK.* 42, 1017; *C.* 1910 II, 1752; BALY, RICE, *Soc.* 101, 1476; in konz. Schwefelsäure: B., R. Elektrisches Leitvermögen des unverdünnten p-Nitro-anisols bei 100°: BASKOW, *JK.* 50, 598; *C.* 1923 III, 1026. — Thermische Analyse des binären Systems mit Urethan bei gewöhnlichem Druck (Eutektikum bei 34,2° und 36,5 Mol.-% p-Nitro-anisol): P., GR., *JK.* 45, 744; *C.* 1913 II, 1139; vgl. a. MASCARELLI, *G.* 39 I, 280; bei Drucken zwischen 1 und 3000 kg/cm<sup>2</sup>: P., GR., *JK.* 44, 260; *C.* 1912 I, 1947; mit Diphenylamin: P., GR., *JK.* 45, 741; *C.* 1913 II, 1139. Thermische Analyse des ternären Systems mit HgCl<sub>2</sub> und Urethan: MASC. Mol.-Refr. von p-Nitro-anisol in Methanol, Aceton und Isobutylbutyrat: HANTZSCH, MEISENBURG, *B.* 43, 98. Elektrisches Leitvermögen eines Gemisches mit Diphenylamin: BASKOW, *JK.* 50, 598; *C.* 1923 III, 1026. — p-Nitro-anisol liefert bei der Hydrierung in absol. Äther in Gegenwart von Platinschwarz p-Anisidin (CUSMANO, R. A. L. [5] 26 II, 89). Gibt bei der Einw. von Jod und Salpetersäure (D: 1,4) bei gewöhnlicher Temperatur 2-Jod-4-nitro-anisol (ROBINSON, *Soc.* 109, 1083).

**Äthyl-[4-nitro-phenyl]-äther, p-Nitro-phenetol**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (*S.* 231). *B.* Aus p-Äthoxy-azobenzol und Salpetersäure (D: 1,40) (CHARRIER, FERRERI, *G.* 44 I, 176). — F: 58—59° (CH., F.), 57,8° (SWARTS, *C.* 1914 I, 1558; *R.* 33, 289), 60° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 131). Kp: 283° (J.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,1416; D<sub>100</sub><sup>20</sup>: 1,1176; D<sub>150</sub><sup>20</sup>: 1,0937 (J.). Oberflächenspannung zwischen 70,2° (35,3 dyn/cm) und 220° (22,6 dyn/cm): J. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1006,1 kcal/Mol (Sw.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol und Petroläther: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 587. — Bei der Reduktion mit Zinn und verd. Salzsäure bildet sich p-Phenetidin; mit Zinn und konz. Salzsäure ohne Kühlung entsteht 3-Chlor-4-amino-phenetol in einer Ausbeute von 90% der Theorie (HURST, THORPE, *Soc.* 107, 938). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJEHLDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* 52, 1994.

**Allyl-[4-nitro-phenyl]-äther**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$  (*S.* 232). *B.* Durch Kochen von p-Nitro-phenol in Aceton-Lösung mit Allylbromid und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (CLAISEN, EISLEB, *A.* 401, 39). — Riecht nicht lauchartig, sondern ähnlich dem Phenetol und Nitrobenzol. F: 18,5°. Kp<sub>15</sub>: 160°. Lagert sich in Petroleum-Lösung bei ca. 230° zum Teil in 5-Nitro-2-oxy-1-allyl-benzol um.

**Phenyl-[4-nitro-phenyl]-äther, 4-Nitro-diphenyläther**  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (*S.* 232). *B.* Entsteht als Hauptprodukt, wenn man rauchende Salpetersäure bis zur Entwicklung von Stickoxyden auf die Eisessig-Lösung von Diphenyläther einwirken läßt und das Reaktionsprodukt rasch in Wasser eingießt (MAILHE, *C. r.* 154, 1240; vgl. M., MURAT, *C. r.* 154, 716; *Bl.* [4] 11, 446). — F: 56°.

**Bis-[4-nitro-phenyl]-äther, 4,4'-Dinitro-diphenyläther**  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  (*S.* 232). *B.* (Durch Auflösen von Diphenyläther in rauchender Salpetersäure (HOFFMEISTER, *A.* 159, 207); vgl. MAILHE, MURAT, *C. r.* 154, 716; *Bl.* [4] 11, 445). — Löslich in Äther.

**Äthylenglykol-mono-[4-nitro-phenyläther]**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Beim Erwärmen von p-Nitro-phenol mit Äthylenoxyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2117, 2138). — Fast farblose Nadeln (aus Essigester durch Petroläther). Sintert bei 84°; F: 89—92°.

**Propylenglykol-α (oder β)-[4-nitro-phenyläther]**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$  oder  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Beim Erwärmen von p-Nitro-phenol mit Propylenoxyd in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2117, 2138). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 71°.



$\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -[4-nitro-phenoxy]-propan  $C_7H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . B. Neben anderen Produkten bei längerer Einw. von Epichlorhydrin auf 1 Mol p-Nitro-phenol und 0,05 Mol NaOH in wäßr. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (MARLE, *Soc.* 101, 313). —  $Kp_{15}$ : 241—242° (korr.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 117,2° (korr.).

Glycerin- $\alpha$ -[4-nitro-phenyläther]  $C_8H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim Kochen des Kaliumsalzes von p-Nitro-phenol mit Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin in Alkohol (BRENANS, *Bl.* [4] 13, 528). — Nadeln (aus Benzol). F: 58°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Petroläther. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Glycerin- $\alpha$ -[4-amino-phenyläther].

Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -bis-[4-nitro-phenyläther]  $C_{12}H_{19}O_6N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von p-Nitro-phenol mit Epichlorhydrin in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (MARLE, *Soc.* 101, 309). Neben dem p-Nitro-phenyläther des Glycids bei längerem Behandeln von p-Nitro-phenol in wäßr. Natronlauge mit  $\alpha$ -Dichlorhydrin (FOURNEAU, *C.* 1910 I, 1134; POULENC FRÈRES, FOURNEAU, *D. R. P.* 228 205; *C.* 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton oder Methanol). F: 145° (korr.) (M.; vgl. BRENANS, *Bl.* [4] 13, 528 Anm.). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Aceton (F); löslich in Äther, siedendem Alkohol und siedendem Aceton (M.).

Essigsäure-[4-nitro-phenylester], [4-Nitro-phenyl]-acetat  $C_8H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 233). Absorptionsspektrum in Wasser, Hexan und Alkohol: WALJASCHKO, *Ж.* 42, 1017; *C.* 1910 II, 1752.

Kohlensäure-methylester-[4-nitro-phenylester], Methyl-[4-nitro-phenyl]-carbonat  $C_8H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$  (S. 233). B. Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,49—1,50) auf Methyl-phenyl-carbonat (HOEFLAKE, *R.* 36, 62). — Nadeln (aus Benzol). F: 114°.

Kohlensäure-bis-[4-nitro-phenylester], Bis-[4-nitro-phenyl]-carbonat  $C_{12}H_{13}O_7N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$ . B. Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,49—1,50) auf Diphenylcarbonat (HOEFLAKE, *R.* 36, 62). — Krystalle (aus Chloroform). F: 140°.

Kohlensäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthylester]-[4-nitro-phenylester]  $C_{15}H_{21}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus Kohlensäure-[4-nitro-phenylester]-chlorid und  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (Höchstes Farbw., *D. R. P.* 287 805; *C.* 1915 II, 1062; *Frdl.* 13, 693). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 142° (Zers.). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure Kohlensäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthylester]-[4-amino-phenylester].

Kohlensäure-[4-nitro-phenylester]-chlorid  $C_7H_9O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCl$ . B. Aus dem Natriumsalz des p-Nitro-phenols und Phosgen in Benzol (Höchstes Farbw., *D. R. P.* 287 805; *C.* 1915 II, 1062; *Frdl.* 13, 693). — F: 81—82°.  $Kp_{15}$ : 159—162°.

4-Nitro-phenoxyessigsäure, 4-Nitro-phenylätherglykolsäure  $C_8H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 234). Zur Bildung aus dem Natriumsalz des p-Nitro-phenols und chloressigsaurem Natrium vgl. R. MEYER, DUCZMAL, *B.* 46, 3378; JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 1437.

4-Nitro-phenoxyessigsäurechlorid  $C_7H_9O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus 4-Nitro-phenoxyessigsäure und  $PCl_5$  bei 100° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2424). — Sechseckige Tafeln (aus Benzol). F: 86—87° (korr.). Löslich in Äther und Benzol.

4-Nitro-phenoxyessigsäure-methylamid  $C_8H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch Zufügen einer Lösung von 4-Nitro-phenoxyessigsäurechlorid in trockenem Chloroform zu einer gut gekühlten Lösung von salzsaurem Methylamin in 10%iger wäßr. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2424). — Nadeln (aus Wasser). F: 165,6° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Toluol in der Wärme, leichter in heißem Wasser.

[4-Nitro-phenoxyacetyl]-harnstoff  $C_9H_9O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 4-Nitro-phenoxyessigsäurechlorid und Harnstoff in heißem Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2435). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 250° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, leichter in siedender Essigsäure.

Diglykolsäure-bis-[4-nitro-phenylester]  $C_{16}H_{21}O_7N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)_2O$ . B. Aus p-Nitro-phenol und Diglykolsäure-dichlorid in Alkalilauge (BÖHRINGER & Söhne, *D. R. P.* 223 305; *C.* 1910 II, 349; *Frdl.* 10, 1085). — Weißes Krystallpulver (aus Benzol). F: 131°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

$\gamma$ -Dimethylamino-propylenglykol- $\alpha$ -[4-nitro-phenyläther],  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[4-nitro-phenoxy]- $\gamma$ -dimethylamino-propan  $C_{11}H_{15}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus dem p-Nitro-phenyläther des Glycids (Syst. No. 2380) und Dimethylamin (FOURNEAU, *C.* 1910 I, 1134; POULENC FRÈRES, FOURNEAU, *D. R. P.* 228 205;

C. 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173). — Hellgelbe Blättchen (aus 60%igem Alkohol) oder Tafeln (aus Äther). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther, sehr wenig in Wasser. — Gibt ein Pikrat vom Schmelzpunkt 153°.

**Schwefligsäure-bis-[4-nitro-phenylester], Bis-[4-nitro-phenyl]-sulfit**  $C_{10}H_8O_5N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2SO$ . B. Aus 4-Nitro-phenol und Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin (RICHTER, B. 49, 2345). — F: 86—87°. — Unbeständig.

**Phosphorigsäure-tris-[4-nitro-phenylester], Tris-[4-nitro-phenyl]-phosphit**  $C_{18}H_{14}O_8N_6P = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_3P$ . B. Aus p-Nitro-phenol und  $PCl_3$  bei 90°; die Verunreinigungen werden aus dem Rohprodukt durch Eisessig entfernt (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 87). — Nadeln (aus Eisessig). F: 170—171°. Schwer löslich in Benzol, Ligroin, Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

**Phosphorsäure-mono-[4-nitro-phenylester], Mono-[4-nitro-phenyl]-phosphat**  $C_6H_5O_6NP = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2$  (S. 237). Die von RAFF (A. 224, 159) erhaltene Verbindung war wahrscheinlich Diäthyl-[4-nitro-phenyl]-phosphat (HOEFLAKE, R. 36, 61). — B. Man friert das Nitrierungsprodukt aus Monophenylphosphat und Salpetersäure (D: 1,5) in einer Mischung von Alkohol und Kohlendioxidschnee aus, zentrifugiert und befreit das rohe Produkt von Salpetersäure durch zweimaliges Aufnehmen in Äther und Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum (HOEFLAKE, R. 36, 61). — Krystalle (aus Äther). F: 153°.

**Phosphorsäure-diäthylester-[4-nitro-phenylester], Diäthyl-[4-nitro-phenyl]-phosphat**  $C_{10}H_{14}O_6NP = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$ . Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der von RAFF (A. 224, 159) als Mono-[4-nitro-phenyl]-phosphat (*Hptw.* S. 237) beschriebenen Verbindung zu (HOEFLAKE, R. 36, 61).

**Phosphorsäure-bis-[4-nitro-phenylester], Bis-[4-nitro-phenyl]-phosphat**  $C_{12}H_8O_8N_4P = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PO \cdot OH$  (S. 237). Die von RAFF (A. 224, 161) erhaltene Verbindung war wahrscheinlich Äthyl-bis-[4-nitro-phenyl]-phosphat (HOEFLAKE, R. 36, 61). — B. Man nitriert Diphenylphosphat mit Salpetersäure (D: 1,5) und wäscht das Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure (H.). Beim Nitrieren von Phosphorsäure-diphenylester-amid bei 0° (EPHRAIM, SACKHEIM, B. 44, 3422). — Krystalle (aus Essigester). F: 175° (H.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Methanol, Aceton, schwer in Äther, Benzol und Chloroform (H.). Bildet beim Aufbewahren unter Luftzutritt ein Hydrat mit 1 Mol  $H_2O$  (H.). —  $NaC_{12}H_8O_8N_4P$ . Hellgelbe Prismen (aus Wasser). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (E., S.). —  $AgC_{12}H_8O_8N_4P$ . Weiße Nadeln (aus siedendem Wasser), die sich am Licht langsam bräunen (E., S.). Leicht löslich in Ammoniak und verd. Salpetersäure.

**Phosphorsäure-äthylester-bis-[4-nitro-phenylester], Äthyl-bis-[4-nitro-phenyl]-phosphat**  $C_{14}H_{18}O_8N_4P = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PO \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 237). Mit dieser Verbindung identisch war vermutlich die von RAFF (A. 224, 161) als Bis-[4-nitro-phenyl]-phosphat beschriebene Substanz (HOEFLAKE, R. 36, 61).

**Phosphorsäure-tris-[4-nitro-phenylester], Tris-[4-nitro-phenyl]-phosphat**  $C_{18}H_{12}O_{10}N_6P = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PO$  (S. 237). B. Aus Triphenylphosphat und Salpetersäure (D: 1,51) bei —5° bis —10° neben ca. 6% (nicht isoliertem) Tris-[2-nitro-phenyl]-phosphat (HOEFLAKE, R. 36, 55, 60). — Krystalle (aus Eisessig). F: 155°.

**4-Fluor-2-nitro-phenol**  $C_6H_4O_2NF = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot OH$ . B. Durch Nitrieren von p-Fluor-phenol mit 9%iger Salpetersäure (SWARTS, *Bl. Acad. Belg.* 1913, 265; C. 1913 II, 760). Durch Erhitzen von 2,5-Difluor-1-nitro-benzol mit Kalilauge (S., *Bl. Acad. Belg.* 1913, 278). Durch Erhitzen von 4-Fluor-2-nitro-anisol (S., R. 35, 139) oder 4-Fluor-2-nitro-phenetol (S., C. 1913 II, 760) mit HBr in essigsaurer Lösung. Als Nebenprodukt beim Diazotieren von 4-Fluor-anilin in 60%iger Fluorwasserstoffsäure und Erhitzen des Diazoniumsalzes mit 60%iger Fluorwasserstoffsäure auf 120° (S., *Bl. Acad. Belg.* 1913, 274; C. 1913 II, 761). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 73,7°. Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 652,3 kcal/Mol (S., C. 1913 II, 1964; R. 32, 76; SWIETOSLAWSKI, BOBIŃSKA, *J. Chim. phys.* 24, 546). — Natriumsalz und Kaliumsalz krystallisieren in langen, roten Nadeln, sind schwer löslich in kaltem Wasser und verpuffen beim Erhitzen (S., C. 1913 II, 760).

**Methyl-[4-fluor-2-nitro-phenyl]-äther, 4-Fluor-2-nitro-anisol**  $C_7H_5O_2NF = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von absol. Salpetersäure auf p-Fluor-anisol in Essigsäureanhydrid bei —10° (SWARTS, R. 35, 138). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 61,6°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Petroläther.

**Äthyl-[4-fluor-2-nitro-phenyl]-äther, 4-Fluor-2-nitro-phenetol**  $C_8H_7O_2NF = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2,5-Difluor-1-nitro-benzol und Natriumäthylat (SWARTS, *Bl. Acad. Belg.* 1913, 278; C. 1913 II, 761). Beim Eintragen einer Lösung von  $N_2O_5$  in Essigsäureanhydrid bei —5° in p-Fluor-phenetol (S., *Bl. Acad. Belg.* 1913, 268; C. 1913 II, 760).

— Krystalle (aus Alkohol). F: 33,7°. Leicht löslich in Alkohol von 20°, schwer löslich in Alkohol von 0°. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 979,4 kcal/Mol (S., C. 1919 II, 1964; R. 32, 76; SWIETOSLAWSKI, BOBIŃSKA, *J. Chim. phys.* 24, 547). — Liefert mit  $NH_3$  in alkoh. Lösung 2-Nitro-4-amino-phenetol (S., *Bl. Acad. Belg.* 1918, 269).

**Methyl-[5-fluor-2-nitro-phenyl]-äther, 5-Fluor-2-nitro-anisol**  $C_6H_4O_2NF = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 2,4-Difluor-1-nitro-benzol und Natriummethylat in kaltem Methanol, neben einer geringeren Menge 4-Nitro-resorcin-dimethyläther (SWARTS, R. 35, 163). — Prismen (aus Petroläther). F: 48,8°. Kp: 272°. Löslich in ca. 33 Tln. siedendem Petroläther; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Benzol.

**Methyl-[3-chlor-2-nitro-phenyl]-äther, 3-Chlor-2-nitro-anisol**  $C_7H_4O_2NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$  (S. 238). B. Aus 2,6-Dichlor-1-nitro-benzol und Natriummethylat in Methanol; Kinetik dieser Reaktion bei 85° und 110°. HOLLEMAN, DE MOOY, R. 35, 14, 23. — F: 54°.

**4-Chlor-2-nitro-phenol**  $C_6H_4O_2NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$  (S. 238). B. Beim Erhitzen von 6-Fluor-3-chlor-1-nitro-benzol mit wäßr. Natronlauge (SWARTS, R. 35, 135). — Gibt mit Quecksilberoxyd in siedendem Eisessig eine im Kern durch Quecksilber substituierte Verbindung (BAYER & Co., D. R. P. 234851; C. 1911 I, 1769; *Frdl.* 10, 1272). —  $NaC_6H_3O_2NCl + H_2O$ . Verliert das Krystallwasser in 55%igem Alkohol (W. M. FISCHER, *Ж.* 46, 1264; C. 1915 I, 1060; *Ph. Ch.* 92, 593). Löslichkeit (auf wasserfreies Salz bezogen) bei 25° in Wasser: 2,70 g in 100 cm<sup>3</sup> Lösung; in Alkohol: 0,68 g in 100 cm<sup>3</sup> Lösung; Löslichkeit in Wasser-Alkohol-Gemischen: F.

**Methyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-äther, 4-Chlor-2-nitro-anisol**  $C_7H_4O_2NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$  (S. 238). B. Aus 6-Fluor-3-chlor-1-nitro-benzol und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25°: SWARTS, R. 35, 136. Durch Einw. von Natriummethylat auf 2,5-Dichlor-1-nitro-benzol; Kinetik dieser Reaktion bei 25—110°: HOLLEMAN, DE MOOY, R. 35, 14, 19. — F: 98° (H., DE M.).

**Methyl-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-äther, 5-Chlor-2-nitro-anisol**  $C_7H_4O_2NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$  (S. 239). B. (Aus 4-Chlor-1,2-dinitro-benzol und methylalkoholischem Natriummethylat (BLANKSMA, R. 31, 321)); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 0° und 25°: (HOLLEMAN, TER WEEL, R. 35, 52). Durch Behandeln von 2,4-Dichlor-1-nitro-benzol in Methanol mit genau 1 Mol Natriummethylat; Kinetik dieser Reaktion bei 25—85°: HOLLEMAN, DE MOOY, R. 35, 15, 21. — F: 72° (H., T. W.).

**Methyl-[6-chlor-2-nitro-phenyl]-äther, 6-Chlor-2-nitro-anisol**  $C_7H_4O_2NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Natriummethylat auf 3-Chlor-1,2-dinitro-benzol in Methanol; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 0° und 25°: HOLLEMAN, TER WEEL, R. 35, 50, 55. Durch Einw. von Natriummethylat auf 2,3-Dichlor-1-nitro-benzol in methylalkoholischer Lösung; Kinetik dieser Reaktion bei 85° und 110°: HOLLEMAN, DE MOOY, R. 35, 14, 24. — F: 56° (H., T. W.).

**Methyl-[2-chlor-4-nitro-phenyl]-äther, 2-Chlor-4-nitro-anisol**  $C_7H_4O_2NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$  (S. 240). B. Aus 3,4-Dichlor-1-nitro-benzol und Natriummethylat in Methanol im Rohr; Kinetik dieser Reaktion bei 25—85°: HOLLEMAN, DE MOOY, R. 35, 14, 22. Durch Einw. von Natriummethylat auf 2-Chlor-1,4-dinitro-benzol in Methanol; Kinetik dieser Reaktion bei 0° und 25°: HOLLEMAN, TER WEEL, R. 35, 50, 54. Man diazotiert 4-Nitro-2-amino-anisol und zersetzt das Diazoniumsalz mit CuCl in salzsaurer Lösung (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] 17, 393). — F: 95,5° (H., DE M.).

**4,6-Dichlor-2-nitro-phenol**  $C_6H_3O_2NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$  (S. 241). B. Durch Einw. von Chlor auf 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) in wäßr. Lösung (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* 41, 2035). — F: 122—123°.

**2,6-Dichlor-4-nitro-phenol**  $C_6H_3O_2NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$  (S. 241). B. Bei der Einw. von Chlor auf 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) in wäßr. Lösung (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* 41, 2036). — *Darst.* Man setzt zu 3 l Salzsäure (D: 1,19) und 1 l Wasser erst 100 g p-Nitro-phenol, dann 58,8 g  $KClO_3$  in 800 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu und rührt  $\frac{3}{4}$  Stdn. lang (HOLLEMAN, R. 37, 99). — Über Salze vgl. KORCZYŃSKI, *Kosmos* 35 [1910], 465; C. 1910 II, 384.

**3,5-Dichlor-4-nitro-phenol**  $C_6H_3O_2NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1927, 2216. — B. Durch Zufügen von Schwefelsäure zu einer Lösung von 3,5-Dichlorphenol-natrium und Natriumnitrit (WILLSTÄTTER, SCHUDEL, B. 51, 786). — Schwach grünlichgelbe Prismen (aus Wasser). F: 150—151° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Petroläther, schwer in kaltem Wasser.

**4-Brom-2-nitro-phenol**  $C_6H_4O_2NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot OH$  (S. 243). *B.* In einer Ausbeute von ca. 35% der Theorie aus o-Nitro-phenol und Brom in Eisessig, neben wenig 6-Brom-2-nitro-phenol und viel 4,6-Dibrom-2-nitro-phenol (VAN ERP, R. 29, 190). — F: 89°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in niedrigsiedendem Petroläther. —  $KC_6H_3O_2NBr + 2H_2O$ . Ziemlich löslich in Alkohol. Verliert bei 115° oder im Vakuum über  $H_2SO_4$  das Krystallwasser unter Purpurfärbung. —  $Ca(C_6H_3O_2NBr)_2 + 2H_2O$ . Mikroskopische orangefarbene Nadeln (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in Wasser.

[4-Brom-2-nitro-phenyl]-acetat  $C_6H_4O_2NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-phenol und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure beim Erwärmen (VAN ERP, R. 29, 195). — Farblose Krystalle (aus Benzol durch Petroläther gefällt); wird beim Pulverisieren blaßgrün. F: 74,5°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäureanhydrid, löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und  $CCl_4$ , fast unlöslich in niedrigsiedendem Petroläther.

**6-Brom-2-nitro-phenol**  $C_6H_4O_2NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot OH$  (S. 244). *B.* In geringer Menge bei der Bromierung von o-Nitro-phenol in essigsaurer Lösung, neben 4-Brom-2-nitro-phenol und 4,6-Dibrom-2-nitro-phenol; läßt sich von 4,6-Dibrom-2-nitro-phenol mit Hilfe von Anilin trennen (VAN ERP, R. 29, 190, 197). — F: 66,5° (VAN E., R. 29, 200). — Bromierung in Eisessig-Lösung ergibt 4,6-Dibrom-2-nitro-phenol. Bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure in Eisessig entsteht 6-Brom-2,4-dinitro-phenol.

[6-Brom-2-nitro-phenyl]-acetat  $C_6H_4O_2NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . F: 39,5° bis 40° (VAN ERP, R. 29, 201 Anm. 2).

**2-Brom-4-nitro-phenol**  $C_6H_4O_2NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot OH$  (S. 244). *B.* Entsteht in einer Ausbeute von ca. 45% der Theorie beim Bromieren von p-Nitro-phenol in Eisessig-Lösung (VAN ERP, R. 29, 220, 221). Trennung von dem gleichzeitig entstehenden 2,6-Dibrom-4-nitro-phenol mit Hilfe von Anilin (VAN E.) oder durch fraktionierte Fällung der Eisessig-Lösung mit Wasser (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2208). — Krystalle (aus Toluol oder siedendem Wasser). F: 113—114° (J., H.), 112,3° (VAN E.). Löslich in 45 Tln. siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in Eisessig, Chloroform,  $CCl_4$  und Benzol, schwer in Petroläther (VAN E.). —  $NaC_6H_3O_2NBr + 2H_2O$ . Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Wird bei 115° wasserfrei und orangegelb (VAN E.). —  $KC_6H_3O_2NBr + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser, weniger löslich in Alkohol; wird bei 115° wasserfrei und ist dann orangerot (VAN E.). —  $Ca(C_6H_3O_2NBr)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Alkohol, wird bei 115° wasserfrei und orangegelb (VAN E.).

[2-Brom-4-nitro-phenyl]-acetat  $C_6H_4O_2NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen von 2-Brom-4-nitro-phenol mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (VAN ERP, R. 29, 226). — Prismen (aus Benzollösung + wenig absol. Alkohol durch Petroläther gefällt). F: 61,7°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, fast unlöslich in niedrigsiedendem Petroläther.

**4,6-Dibrom-2-nitro-phenol**  $C_6H_2O_2NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$  (S. 246). *B.* Aus 2,4-Dibrom-phenol und rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 0° (POPE, WOOD, *Soc.* 101, 1826). Aus 2,4,6-Tribrom-phenol durch Behandeln mit  $NaNO_2$  in Eisessig bei 12—15°, neben 2,6-Dibrom-4-nitro-phenol (RAIFORD, HEYL, *Am.* 43, 395). Als Nebenprodukt bei der Einw. von Brom auf p-Nitroso-phenol in Alkohol (VAN ERP, R. 30, 290). Durch Bromieren von 6-Brom-2-nitro-phenol in Eisessig-Lösung (VAN ERP, R. 29, 202). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 50 g o-Nitro-phenol in 150 cm<sup>3</sup> Eisessig mit einer Lösung von 115 g Brom in 80 cm<sup>3</sup> Eisessig und gießt nach 24 Stdn. in Wasser; Ausbeute an reinem Produkt ca. 55% der Theorie (VAN E., R. 29, 205; vgl. RAIFORD, *Am. Soc.* 41, 2075). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 117,5° (korr.) (P., W.). Leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in Chloroform und Äther, löslich in  $CCl_4$ , Alkohol, Eisessig, schwer in Petroläther (VAN E., R. 29, 206). — Liefert mit Anilin eine in Benzol unlösliche Additionsverbindung (VAN E., R. 29, 198, 208). Gibt bei monatelanger Einw. von Salpetersäure (D: 1,41) 6-Brom-2,4-dinitro-phenol (VAN E., R. 29, 210). —  $KC_6H_2O_2NBr_2$ . Dunkelrote Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (VAN E., R. 29, 206). —  $Ba(C_6H_2O_2NBr_2)_2 + 2H_2O$ . Orangefelbe Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Verliert  $1\frac{1}{2}$  Mol  $H_2O$  im Vakuum über konz. Schwefelsäure oder bei 115° (VAN E., R. 29, 207). — Über ein Salz mit 1 Mol  $NH_3$  und 1 Mol Piperazin s. bei diesem, Syst. No. 3460.

[4,6-Dibrom-2-nitro-phenyl]-acetat  $C_6H_2O_2NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 246). Krystalle (aus Petroläther). F: 89—89,5° (VAN ERP, R. 29, 209). Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und  $CCl_4$ , schwer in Alkohol, fast unlöslich in niedrigsiedendem Petroläther.

**2,6-Dibrom-4-nitro-phenol**  $C_6H_2O_2NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$  (S. 247). *B.* Aus 2,6-Dibrom-phenol und rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 0° (POPE, WOOD, *Soc.* 101,

1823). Aus 2.4.6-Tribrom-phenol bei Einw. von festem  $NaNO_2$  in Eisessig bei 12—15°, neben 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (RAIFORD, HEYL, *Am.* 43, 395). Als Nebenprodukt bei der Einw. von Brom auf p-Nitroso-phenol in Alkohol (VAN ERP, *R.* 30, 290). — Gelbe Prismen (P., W.), nahezu farblose Krystalle (R., H.). F: 143—144° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* 105, 1472), 143° (VAN ERP, *R.* 29, 229), 144—145° (P., W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform, schwer löslich in  $CCl_4$ , Benzol, Eisessig, fast unlöslich in niedrigsiedendem Petrol-äther (VAN E., *R.* 29, 229). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 11, 161. — Bleibt beim Erhitzen auf 180° unzersetzt (VAN E.; P., W.). Bildet mit Anilin eine in Benzol unlösliche Additionsverbindung (VAN E., *R.* 29, 220, 230). —  $NaC_6H_4O_2NBr_3$ . Krystallisiert aus Wasser oberhalb 50° orangefarben mit 2 Mol  $H_2O$ , unterhalb 20° hellgelb mit 5 Mol  $H_2O$ ; wird bei 115° wasserfrei (VAN E., *R.* 29, 229). —  $Ca(C_6H_4O_2NBr_3)_2 + 4H_2O$ . Hellorangefarbene Krystalle (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, wird bei 160° wasserfrei (VAN E., *R.* 29, 230). — Über weitere Salze vgl. KORCZYŃSKI, *Kosmos* 35 [1910], 465; *C.* 1910 II, 384.

[3.6 - Dibrom - 4 - nitro - phenyl] - acetat  $C_6H_3O_2NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S.* 247). F: 181° (VAN ERP, *R.* 29, 231). Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenol  $C_6H_3O_2NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_3Br_3 \cdot OH$  (*S.* 248). Darst. Man versetzt eine Lösung von 5 g m-Nitro-phenol in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 25 g Brom, erwärmt die Lösung 70 Minuten auf dem Wasserbad und fällt das Rohprodukt mit Wasser aus; Ausbeute 93%, der Theorie (RAMBERGER, *B.* 48, 1355). — Krystalle (aus Ligroin). F: 90,5—91,5°. — Wird durch Zinn und Salzsäure nach DACCOMO (*B.* 18, 1168) zu 2.4.6-Tribrom-3-amino-phenol, nach BA. zu m-Amino-phenol reduziert.

Methyl-[4-jod-2-nitro-phenyl]-äther, 4-Jod-2-nitro-anisol  $C_7H_5O_2NI = O_2N \cdot C_6H_4I \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 249). Die von REVERDIN (*B.* 29, 2595; *Bl.* [3] 17, 115) beschriebene Substanz war ein Gemisch (ROBINSON, *Soc.* 109, 1083). — B. Durch Behandeln von o-Nitro-anisol mit Salpetersäure (D: 1,4) und Jod (R., *Soc.* 109, 1084). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 98°. — Gibt mit rauchender Salpetersäure 2.4-Dinitro-anisol.

2-Jod-3-nitro-phenol  $C_6H_4O_2NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot OH$  (*S.* 249). B. Das Ammoniumsalz entsteht aus m-Nitro-phenol durch Einw. von Jod in heißer Ammoniak-Lösung (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 445). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 134° (D., P.). —  $NH_4 \cdot C_6H_3O_2NI$  (D., P.). Rotbraun. F: 165—170°. Wird durch Wasser zersetzt.

Methyl-[2-jod-4-nitro-phenyl]-äther, 2-Jod-4-nitro-anisol  $C_7H_5O_2NI = O_2N \cdot C_6H_4I \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 250). B. Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) und Jod auf p-Nitro-anisol bei gewöhnlicher Temperatur (ROBINSON, *Soc.* 109, 1083). Aus 2.4-Dijod-anisol beim Behandeln mit konz. Salpetersäure (R.). — F: 96°.

4-Chlor-6-jod-2-nitro-phenol  $C_6H_3O_2NClI = O_2N \cdot C_6H_3ClI \cdot OH$ . B. Bei der Einw. von Jod auf die alkoh. Lösung von 4-Chlor-2-nitro-phenol in Gegenwart von  $HgO$  (KORCZYŃSKI, *Kosmos* 35 [1910], 466; *C.* 1910 II, 384). — F: 95°. —  $C_6H_3O_2NClI + 2NH_3$ . Bildet sich aus den Komponenten bei —15°. Über weitere Salze vgl. K.

4 - Brom - 6 - jod - 2 - nitro - phenol  $C_6H_3O_2NBrI = O_2N \cdot C_6H_3BrI \cdot OH$  (*S.* 250). —  $C_6H_3O_2NBrI + 2NH_3$ . Bildet sich aus den Komponenten bei —15° (KORCZYŃSKI, *C.* 1910 II, 384). Ist orangegelb. — Über weitere Salze vgl. K.

Äthyl-[x.x-dibrom-x-jod-x-nitro-phenyl]-äther, Dibromjodnitrophenetol  $C_8H_7O_2NBr_2I = O_2N \cdot C_6H_3Br_2I \cdot O \cdot C_2H_5$  (Stellung der Substituenten unbekannt). B. Durch Einw. von 4 Mol Natriumäthylat in absol. Alkohol auf 2.4.6-Tribrom-3-jod-1-nitro-benzol in trockenem Äther (JACKSON, JONES, *Am.* 49, 54). — Prismen (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, löslich in Alkohol, Ligroin, unlöslich in Wasser.

4.6-Dijod-2-nitro-phenol  $C_6H_3O_2NI_2 = O_2N \cdot C_6H_3I_2 \cdot OH$  (*S.* 250). B. Aus 2.4.6-Tri-jod-phenol bei der Einw. von  $NaNO_2$  in Eisessig + Benzol, neben 2.6-Dijod-4-nitro-phenol (RAIFORD, HEYL, *Am.* 44, 214). Das Ammoniumsalz entsteht durch Einw. von Jod-Kalium-jodid-Lösung auf eine Lösung von o-Nitro-phenol in wäbr. Ammoniak auf dem Wasserbad (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 445). — F: 98° (R., H.; D., P.). —  $NH_4 \cdot C_6H_3O_2NI_2$ . Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 210° (Zers.) (D., P.). —  $KC_6H_3O_2NI_2$ . Weniger löslich in Wasser als das Kaliumsalz des 2.6-Dijod-4-nitro-phenols (R., H.). — Über weitere Salze vgl. KORCZYŃSKI, *Kosmos* 35 [1910], 467; *C.* 1910 II, 384.

2.6-Dijod-4-nitro-phenol  $C_6H_3O_2NI_2 = O_2N \cdot C_6H_3I_2 \cdot OH$  (*S.* 250). B. Aus 2.4.6-Tri-jod-phenol bei der Einw. von  $NaNO_2$  in Eisessig + Benzol, neben 4.6-Dijod-2-nitro-phenol; Trennung durch fraktionierte Krystallisation der Kaliumsalze (RAIFORD, HEYL, *Am.* 44, 215). Durch Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf eine Lösung von p-Nitro-phenol in

wäBr. Ammoniak (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 446). — Hellgelb. F: 157° (D., P.). — Über Salze vgl. KORCZYŃSKI, *Kosmos* 35 [1910], 465; C: 1910 II, 384.

**Methyl-[5-brom-2.4.6-trijod-3-nitro-phenyl]-äther, 5-Brom-2.4.6-trijod-3-nitro-anisol**  $C_7H_3O_2NBrI_3 = O_2N \cdot C_6BrI_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von 5-Brom-2.4.6-trijod-1.3-dinitro-benzol in Benzol mit 4 Mol Natriummethylat in Methanol (JACKSON, BIGELOW, *Am.* 46, 566). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 163°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, löslich in Methanol, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

**Äthyl-[5-brom-2.4.6-trijod-3-nitro-phenyl]-äther, 5-Brom-2.4.6-trijod-3-nitro-phenetol**  $C_8H_5O_2NBrI_3 = O_2N \cdot C_6BrI_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch Behandeln der Lösung von 5-Brom-2.4.6-trijod-1.3-dinitro-benzol in trockenem Benzol mit 4 Mol Natriumäthylat in absol. Alkohol (JACKSON, BIGELOW, *Am.* 46, 565). — Hellrosafarbene, flache Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Löslich in Äther, Aceton, Chloroform, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Wird durch Zink und Essigsäure anscheinend zu m-Amino-phenol reduziert.

**2.3-Dinitro-phenol, „e-Dinitrophenol“**  $C_6H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot OH$  (S. 251). B. Man diazotiert 2.3-Dinitro-4-amino-phenol und kocht das entstandene Diazoniumsulfat mit Alkohol (REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] 88, 797; *Bl.* [4] 13, 990; *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] 36, 455; M., R., *Soc.* 103, 1492). — Monoklin-prismatisch (STEINMETZ, *Z. Kr.* 54, 489; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 110). F: 144° (St.). D<sup>20</sup>: 1,681 (St.). — Wird durch  $NaH_2PO_4$  in Gegenwart von schwammigem Kupfer in wäBrig-alkoholischer Lösung zu 2.3-Diamino-phenol reduziert (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 956). —  $KC_6H_3O_5N_2$ . Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* 2, 141.

**2.4-Dinitro-phenol, „a-Dinitrophenol“**  $C_6H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot OH$  (S. 251). B. {Aus Benzol und .... Stickstoffdioxyd in Gegenwart von .... Quecksilbernitrat .... C. 1909 II, 1286}; vgl. WOLFFENSTEIN, BÖTERS, *B.* 46, 588), oder bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,31) in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilbernitrat auf Benzol, neben Pikrinsäure (W., Bö.). Beim Erhitzen von Anisol oder Phenetol mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Einleiten von Stickoxyden in die mit Wasser verdünnte Reaktionsflüssigkeit (DATTA, VARMA, *Am. Soc.* 41, 2043). Beim Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol mit 25%iger Natriumacetat-Lösung auf 200° oder (in geringer Menge) beim Erhitzen mit Silberacetat und Wasser auf 200° (BORSCHKE, *B.* 50, 1349). Entsteht aus 4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3) in Eisessig-Lösung durch Behandeln mit roter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* 48, 1317). — *Darst.* Man läßt eine Mischung von 94 g Phenol und 30 g Wasser unter gutem Rühren bei höchstens 30° in ein Gemisch von 400 cm<sup>3</sup> 67%iger Schwefelsäure und 270 cm<sup>3</sup> 53%iger Salpetersäure eintropfen und läßt dann die Temperatur auf 90—100° steigen; Ausbeute an rohem Dinitrophenol ca. 130 g (MARQUEYROL, LORLETTE, *Bl.* [4] 25, 375). — F: 112,8° (GRINAKOWSKI, *Ж.* 45, 1230; C. 1913 II, 2076), 114° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 128). Krystallisationsgeschwindigkeit: Gr. D<sup>75</sup>: 1,4829; D<sup>111</sup>: 1,4386 (unterkühlt); D<sup>135</sup>: 1,4157 (Gr.); D<sup>150</sup>: 1,4309; D<sup>160</sup>: 1,4106; D<sup>180</sup>: 1,3898 (JAE.). Oberflächenspannung der Schmelze bei 91°: 45,4, bei 110°: 43,3, bei 138°: 40,2 dyn/cm (Gr.); zwischen 125,4° (41,1 dyn/cm) und 215° (32,9 dyn/cm): JAE. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 9, 339. — Löslichkeit in wäBr. Natriumacetat-Lösung: PHILIP, GARNER, *Soc.* 95, 1469. Kryoskopisches Verhalten von Gemischen mit Naphthalin und p-Nitro-toluol: KREMANN, GRASSER, *M.* 37, 769. Thermische Analyse des Systems mit Acenaphthen s. S. 126. Thermische Analyse der Gemische mit Fluoren (Eutektikum bei 74° und 52 Gew.-% Fluoren): KR., M. 33, 617; mit Phenanthren (Eutektikum bei 61° und ca. 54 Gew.-% Phenanthren): KR., HOFMEIER, *M.* 31, 201; mit Diphenylamin: KR., SCHADINGER, *M.* 40, 52; mit  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthylamin: KR., GRASSER, *M.* 37, 752; mit Dimethylpyron: KENDALL, *Am. Soc.* 36, 1237; mit Antipyrin: KR., HAAS, *M.* 40, 179. — Absorptionsspektrum der wäBr. Lösung: WRIGHT, *Soc.* 105, 676; von Lösungen in Wasser, wäBrigem und absolutem Alkohol: BORTINI, *Ph. Ch.* 87, 109. Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in Wasser: W.; in Wasser-Alkohol-Gemischen: FISCHER, *Ж.* 46, 1269; *Ph. Ch.* 92, 598. — Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat: HINSHELWOOD, *Soc.* 115, 1183. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine auf 80—90° erwärmte Aufschlammung von 2.4-Dinitro-phenol und Eisenspänen in Wasser entsteht 4-Nitro-2-amino-phenol (POMERANZ, D. R. P. 289454; C. 1916 I, 275; *Frdl.* 12, 117). Beim Kochen des Natriumsalzes mit  $Na_2S$  und Schwefel in wäBr. Lösung entsteht ein schwarzer Schwefelfarbstoff (Soc. St. Denis, D. R. P. 218517; C. 1910 I, 783; *Frdl.* 9, 472). — Verhalten im Organismus: LUTZ, BAUME, C. 1917 II, 250. — Gibt beim Kochen mit wäBr. KCN-Lösung eine rote Färbung; beim Versetzen der wäBr. Lösung mit Natronlauge und Übersichten mit  $NH_4SH$ -Lösung entsteht an der

Berührungsfläche eine orangefarbene Färbung (L., B.). Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* 52, 1997. Bestimmung durch Fällung mit Nitron in neutraler Lösung: COFFE, BARAB, *Am. Soc.* 39, 510.

Verbindung von 2,4-Dinitro-phenol mit Acenaphthen  $C_{12}H_8O_2N_4 + C_{12}H_{10}$ . F: 86° (KREMANN, HAAS, *M.* 40, 193, 203). Weist Eutektika auf mit 2,4-Dinitro-phenol bei 83° und 32 Gew.-% Acenaphthen und mit Acenaphthen bei 74° und 71 Gew.-% Acenaphthen.

$NaC_6H_4O_2N_2 + H_2O$ . Verliert das Krystallwasser bei der Krystallisation aus absol. Alkohol nicht (W. M. FISCHER, *JK.* 48, 1280; *C.* 1915 I, 1060). Löslichkeit (g Salz in 100 cm<sup>3</sup> Lösung) bei 25° in Wasser: 4,46; in Methanol: 4,65; in absol. Alkohol: 2,67; in Aceton: 1,085; Löslichkeit in wäßr. Alkohol, wäßr. Methanol, wäßr. Aceton: F., *JK.* 48, 1260, 1267; *Ph. Ch.* 92, 590, 595. Lichtabsorption der Lösungen in Wasser-Alkohol-Gemischen: F.; vgl. WRIGHT, *Soc.* 105, 676. — Kaliumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in methyalkoholischer Lösung: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* 2, 141.

Methyl-[2,4-dinitro-phenyl]-äther, 2,4-Dinitro-anisol  $C_7H_5O_2N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 254). B. Durch Einw. von Natriummethylat auf 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol in Methanol (HOLLEMAN, TER WEEL, *R.* 35, 50). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 0° und 25°: HO., T. W., *R.* 35, 52. Durch Behandeln von 4-Jod-2-nitro-anisol mit rauchender Salpetersäure (ROBINSON, *Soc.* 109, 1084). — F: 89° (HO., T. W.). — Liefert bei der elektrolitischen Reduktion an einer Quecksilber-Kathode in alkal. Lösung 5,5'-Dinitro-2,2'-dimethoxy-azoxybenzol, in saurer Lösung an einer Kupferkathode 4-Nitro-2-amino-anisol, in fast neutraler Lösung an einer Silberkathode 5,5'-Dinitro-2,2'-dimethoxy-azoxybenzol und 4-Nitro-2-hydroxylamino-anisol (BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] 87, 496, 500, 506).

Äthyl-[2,4-dinitro-phenyl]-äther, 2,4-Dinitro-phenetol  $C_8H_7O_2N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 254). B. Aus 2,4-Dinitro-phenol und Orthoameisensäuretriäthylester beim Erhitzen (V. WALTHER, *J. pr.* [2] 91, 260). — F: 86°.

*S.* 255, Z. 1—2 v. o. muß lauten: „[aci-2,4-Dinitro-phenol]-äthyläther  $C_8H_7O_2N_2 = O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NO_2 \cdot C_2H_5$  s. *Hptw.*, Bd. VII, S. 644“.

Isopropenyl-[2,4-dinitro-phenyl]-äther  $C_9H_9O_2N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C(CH_3)_2CH_2$ . Über eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, vgl. den Artikel 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol, *Ergw.* Bd. V, S. 138.

Phenyl-[2,4-dinitro-phenyl]-äther, 2,4-Dinitro-diphenyläther  $C_{12}H_9O_2N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S.* 255). B. Aus 4-Brom-1,3-dinitro-benzol und Kaliumphenolat auf dem Wasserbad (COOK, *Am. Soc.* 33, 1291). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70°. *Kp.*: 230—250°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Gibt mit starker Salpetersäure eine Verbindung  $C_{12}H_7O_4N_5(?)$  (gelbe Prismen aus Methanol). Einw. von konz. Schwefelsäure: C.

[3-Nitro-phenyl]-[2,4-dinitro-phenyl]-äther, 2,4,3'-Trinitro-diphenyläther  $C_{11}H_7O_2N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol und dem Natriumsalz des m-Nitro-phenols (Westf.-Anhalt. Sprengstoff-A.-G., D.R.P. 281053; *C.* 1915 I, 74; *Frdl.* 12, 164). — Sandfarbene Blättchen. F: 136°. — Gibt mit Salpeterschwefelsäure 2,4,5,2',4',6'-Hexanitro-diphenyläther.

[4-Nitro-phenyl]-[2,4-dinitro-phenyl]-äther, 2,4,4'-Trinitro-diphenyläther  $C_{11}H_7O_2N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (*S.* 255). B. Aus Diphenyläther und rauchender Salpetersäure in der Kälte, neben anderen Produkten (MAILHE, MURAT, *C. r.* 154, 715; *Bl.* [4] 11, 444). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110° (MAILHE, *Bl.* [4] 11, 1013).

Bis-[2,4-dinitro-phenyl]-äther, 2,4,2',4'-Tetranitro-diphenyläther  $C_{12}H_5O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$  (*S.* 255). B. Aus Diphenyläther und rauchender Salpetersäure in der Kälte, neben anderen Produkten (MAILHE, MURAT, *C. r.* 154, 715; *Bl.* [4] 11, 444). Durch Einw. von Silberacetat und Wasser auf 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol bei 200° (BORSCH, *B.* 50, 1349). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (MAILHE, *Bl.* [4] 11, 1013), 194—195° (B., *Priv.-Mitt.*). Schwer löslich in Alkohol (M., M.).

Glycerin- $\alpha\alpha'$ -bis-[2,4-dinitro-phenyläther]  $C_{18}H_{19}O_{11}N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . B. Entsteht als Hauptprodukt, wenn man das Kaliumsalz des 2,4-Dinitro-phenols in wäßriger oder (besser) das Silbersalz in alkoh. Lösung mit Epichlorhydrin auf dem Wasserbad erhitzt (BRENNANS, *Bl.* [4] 13, 529). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 79°. Löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer löslich in Äther.

Ameisensäure-[2,4-dinitro-phenylester], [2,4-Dinitro-phenyl]-formiat  $C_7H_4O_3N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CHO$ . B. Man erwärmt 2,4-Dinitro-phenol mit Ameisensäure und läßt  $\frac{1}{2}$  Mol Phosphoroxchlorid zutropfen (Grubenholzimprägnierung G. m. b. H., D.R.P. 281694; *C.* 1915 I, 282). — F: 113°. — Anwendung zur Holzkonservierung: Gr. G. m. b. H.



**Essigsäure** - [2,4 - dinitro - phenylester], [2,4 - Dinitro-phenyl]-acetat  $C_6H_3O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 255). B. Beim Kochen von 2,4-Dinitro-phenol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Grubenholzimprägnierung G. m. b. H., D. R. P. 281694; C. 1915 I, 282). — Gibt beim Erhitzen mit käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 200° 2,4-Dinitro-phenol (BORSCHKE, B. 50, 1355). — Verwendung als Holzkonservierungsmittel: Gr. G. m. b. H.

**2,4-Dinitro-phenoxyessigsäure**, 2,4-Dinitro-phenylätherglykolsäure  $C_8H_5O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 256). B. In geringer Menge durch Erhitzen des Natriumsalzes von 2,4-Dinitro-phenol mit chloressigsaurem Natrium in wäßr. Lösung (R. MEYER, DUCZMAL, B. 46, 3378). — Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 147—148°. — Wird durch Alkalien leicht verseift.

**Phosphorsäure-tris** - [2,4 - dinitro - phenylester], **Tris** - [2,4 - dinitro-phenyl]-phosphat  $C_{18}H_{15}O_{10}N_6P = [(O_2N)_2C_6H_3 \cdot O]_3PO$ . B. Durch Nitrieren von Triphenylphosphat mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei ca. 80° (IMHAUSEN & Co., LEHMSTEDT, D. R. P. 302501; C. 1919 IV, 1052; Frdl. 13, 226). — Krystalle. — Liefert mit heißer Salpetersäure Pikrinsäure.

**2,5-Dinitro-phenol**, „ $\gamma$ -Dinitrophenol“  $C_6H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot OH$  (S. 256). Monoklin prismatisch (Groth, Ch. Kr. 4, 111; vgl. STEINMETZ, Z. Kr. 54, 488). F: 104° (St.). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat: HINSHELWOOD, Soc. 115, 1183. — Kaliumsalz. Rote Nadeln. Elektrische Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung: LIFSCHITZ, BECK, Helv. 2, 141.

**Methyl** - [2,5-dinitro-phenyl]-äther, **2,5-Dinitro-anisol**  $C_7H_5O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 256). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) und konz. Schwefelsäure 2,4,5-Trinitro-anisol (VERMEULEN, R. 31, 102; C. 1912 I, 724).

**2,6-Dinitro-phenol**, „ $\beta$ -Dinitrophenol“  $C_6H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot OH$  (S. 257). B. Aus 2-Chlor-1,3-dinitro-benzol beim Kochen mit 10%iger Natronlauge (BORSCHKE, RANTSCHKEFF, A. 379, 158), bei der Einw. von Natriummethylat in einem siedendem Gemisch von Methanol und 90%igem Alkohol (HOLLEMAN, TER WEEL, R. 35, 50) oder beim Erhitzen mit Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 170° (Bo., B. 50, 1349). — Rhombisch-bipyramidal (STEINMETZ, Z. Kr. 54, 487; Groth, Ch. Kr. 4, 111). F: 63,5° (St.), 64° (Bo.). D: 1,645 (St.). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat: HINSHELWOOD, Soc. 115, 1183. — Kaliumsalz. Schwer löslich in Methanol; elektrische Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung: LIFSCHITZ, BECK, Helv. 2, 141.

**Methyl** - [2,6-dinitro-phenyl]-äther, **2,6-Dinitro-anisol**  $C_7H_5O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 257). B. Durch Einw. von Natriummethylat auf 2-Chlor-1,3-dinitro-benzol in methylalkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (HOLLEMAN, TER WEEL, R. 35, 50). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 0° und 25°: Ho., t. W., R. 35, 56. — F: 118°.

**Äthyl** - [2,6-dinitro-phenyl]-äther, **2,6-Dinitro-phenetol**  $C_8H_5O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 257). B. Aus 2-Chlor-1,3-dinitro-benzol durch Erwärmen mit Natriumäthylat in Alkohol (BORSCHKE, RANTSCHKEFF, A. 379, 159). — Blätter (aus Alkohol). F: 57—58°.

**Phenyl** - [2,6-dinitro-phenyl]-äther, **2,6-Dinitro-diphenyläther**  $C_{12}H_9O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2-Chlor-1,3-dinitro-benzol durch Erwärmen mit Natriumphenolat in Alkohol (BORSCHKE, RANTSCHKEFF, A. 379, 159). — Blätter (aus Alkohol). F: 99° bis 100°.

**3,4-Dinitro-phenol**, „ $\delta$ -Dinitrophenol“  $C_6H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot OH$  (S. 257). Triklin-pinakoidal (STEINMETZ, Z. Kr. 54, 488; Groth, Ch. Kr. 4, 112). F: 134° (St.). D: 1,672 (St.). — Kaliumsalz. Rote Nadeln. Schwer löslich in Methanol; elektrische Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung: LIFSCHITZ, BECK, Helv. 2, 141.

**Methyl** - [3,4-dinitro-phenyl]-äther, **3,4-Dinitro-anisol**  $C_7H_5O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 258). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) und konz. Schwefelsäure 2,3,4- und 2,4,5-Trinitro-anisol (VERMEULEN, R. 31, 102; C. 1912 I, 724).

**Phenyl** - [3,4-dinitro-phenyl]-äther, **3,4-Dinitro-diphenyläther**  $C_{12}H_9O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Chlor-1,2-dinitro-benzol und Natriumphenolat (Westf.-Anhalt. Sprengstoff-A.-G., D. R. P. 281053, C. 1915 I, 74; Frdl. 12, 166). — Gelbliche Blättchen. F: 89°. — Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure + konz. Schwefelsäure bei 110° 2,4,6,3',4'-Pentanitro-diphenyläther.



**3.5-Dinitro-phenol**, „ $\theta$ -Dinitrophenol“  $C_6H_4O_2N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot OH$  (S. 258). Monoklin-prismatisch (STEINMETZ, Z. Kr. 54, 490; Groth, Ch. Kr. 4, 114). F: 123° (Str.). D: 1,702 (Str.).

**Methyl-[3.5-dinitro-phenyl]-äther**, **3.5-Dinitro-anisol**  $C_7H_5O_2N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 258). Zur Darst. aus 1.3.5-Trinitro-benzol und Natriummethylat in Methanol vgl. Organic Syntheses 7 [New York 1927], 28. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) und konz. Schwefelsäure hauptsächlich 2.3.5-Trinitro-anisol neben wenig 3.4.5-Trinitro-anisol (VERMEULEN, R. 31, 103; C. 1913 I, 724).

**4-Fluor-2.6-dinitro-phenol**  $C_6H_3O_2N_2F = (O_2N)_2C_6H_2F \cdot OH$ . B. Durch Nitrieren von p-Fluor-phenol mit konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (SWARTS, C. 1913 II, 760). — Gelbe Prismen (aus  $CS_2$ ). F: 50,2°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Wasser. —  $KC_6H_3O_2N_2F$ . Rote Nadeln (aus Alkohol) (S., Bl. Acad. Belg. 1913, 270).

**3-Fluor-2.4-dinitro-phenol**  $C_6H_3O_2N_2F = (O_2N)_2C_6H_2F \cdot OH$ . B. Aus m-Fluor-phenol und Salpeterschwefelsäure (SWARTS, C. 1913 II, 760). — Blättchen (aus Wasser). F: 72—74°. —  $KC_6H_3O_2N_2F$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (S., Bl. Acad. Belg. 1913, 273).

**5-Chlor-2.4-dinitro-phenol**  $C_6H_3O_2N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot OH$  (S. 259). B. Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol durch Erhitzen mit 25%iger Natriumacetat-Lösung auf 190° bis 195° oder mit Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 160° (BORSCHÉ, B. 50, 1350) oder durch Kochen mit 10%iger Sodaaflösung (FRIES, ROTH, A. 389, 344). — Prismen oder Tafeln (aus verd. Methanol). F: 92° (B.; F., R.). Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Benzin (F., R.). Umsetzung mit Phenylhydrazin: F., R.

**Methyl-[5-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-äther**, **5-Chlor-2.4-dinitro-anisol**  $C_7H_5O_2N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot CH_3$  (S. 259). B. Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol durch Einw. von Natriummethylat in Methanol auf dem Wasserbad (BORSCHÉ, B. 50, 1351). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 180° 4.6-Dinitro-resorcin-monomethyläther.

**Phenyl-[5-chlor-2.4-dinitro-phenyl]-äther**, **5-Chlor-2.4-dinitro-diphenyläther**  $C_{12}H_9O_2N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Ein unreines Präparat wurde beim Erhitzen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit 1 Mol KOH und viel Phenol auf 160—170° erhalten (BORSCHÉ, B. 50, 1351). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf gegen 100°. — Gibt mit Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid bei 180° 4.6-Dinitro-resorcin-monophenyläther.

**[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-acetat**  $C_8H_5O_4N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-phenol durch Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (FRIES, ROTH, A. 389, 344). — Fast farblose, prismatische Krystalle (aus Methanol). F: 69°. Umsetzung mit Phenylhydrazin: F., R.

**6-Chlor-2.4-dinitro-phenol**, „ $\beta$ -Chlordinitrophenol“  $C_6H_3O_2N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot OH$  (S. 259). B. Als Nebenprodukt bei der Einw. von Königswasser auf Phenol (KEMPF, MOHRKE, B. 47, 2621). Aus 2-Chlor-4-jod-phenol sowie aus 2.6-Dichlor-4-jod-phenol durch Behandeln mit konz. Salpetersäure (BRAZIER, MC COMBIE, Soc. 101, 973). Aus 6-Chlor-2.4-dijod-phenol beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure und einigen Tropfen Schwefelsäure (KING, MC C., Soc. 103, 230). — F: 112° (K., MC C.).

**4-Chlor-2.6-dinitro-phenol**, „ $\alpha$ -Chlordinitrophenol“  $C_6H_3O_2N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot OH$  (S. 260). B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,50) auf 4-Fluor-1-chlor-benzol bei —5° (HOLLEMAN, R. 34, 220). — F: 82°.

**Methyl-[2-chlor-3.5-dinitro-phenyl]-äther**, **2-Chlor-3.5-dinitro-anisol**  $C_7H_5O_2N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot CH_3$ . B. Neben 3.5-Dinitro-guajacol-p-toluolsulfonat beim Erwärmen von 3.5-Dinitro-guajacol mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Diäthylanilin auf dem Wasserbad (BORSCHÉ, B. 50, 1347). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94°.

**6-Brom-2.4-dinitro-phenol**  $C_6H_3O_2N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot OH$  (S. 261). B. Aus 6-Brom-2-nitro-phenol oder 2-Brom-4-nitro-phenol durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig-Lösung (VAN ERP, R. 29, 201, 235). Bei monatelanger Einw. von Salpetersäure (D: 1,41) bei gewöhnlicher Temperatur auf 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (VAN E.). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 118,5°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther. Farbreaktionen mit  $NH_3$  und mit KCN: CASTETS, C. 1916 II, 32. — Über Salze vgl. KORCZYŃSKI, Kosmos 35 [1910], 464; C. 1910 II, 384.

**[6-Brom-2.4-dinitro-phenyl]-acetat**  $C_8H_5O_4N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Brom-2.4-dinitro-phenol durch Einw. von Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (VAN ERP, R. 29, 202, 237). — Krystalle (aus heißem Benzol + absol. Alkohol). F: 104,5°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther.

**4-Brom-2,6-dinitro-phenol**  $C_6H_3O_2N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot OH$  (*S.* 262). *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf p-Fluor-brombenzol (HOLLEMAN, *R.* 34, 221). Durch Nitrieren von 4-Brom-2-nitro-phenol mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 70° (VAN ERP, *R.* 29, 212). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). *F.*: 74,5° (VAN E.). Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, löslich in Alkohol und  $CCl_4$ , sehr wenig löslich in Petroläther (VAN E.). —  $NaC_6H_3O_2N_2Br + 2H_2O$ . Blutrote Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser; wird bei 115° wasserfrei (VAN E.). —  $KC_6H_3O_2N_2Br$ . Blutrote Krystalle (aus siedendem Wasser). —  $Ca(C_6H_3O_2N_2Br)_2 + H_2O$ . Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser; verliert das Krystallwasser oberhalb 115° (VAN E.). —  $Ba(C_6H_3O_2N_2Br)_2 + H_2O$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser; wird bei 115° wasserfrei und orangefarben (VAN E.).

**[4-Brom-2,6-dinitro-phenyl]-acetat**  $C_6H_3O_2N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Brom-2,6-dinitro-phenol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (VAN ERP, *R.* 29, 217). — Prismen (aus Benzol). *F.*: 110,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr wenig in niedrigsiedendem Petroläther.

**6-Jod-2,4-dinitro-phenol**  $C_6H_3O_2N_2I = (O_2N)_2C_6H_2I \cdot OH$  (*S.* 263). *B.* Aus Phenol bei der Einw. von konz. Salpetersäure und Jod (KEMPF, MOERKE, *B.* 47, 2622). — *F.*: 106° bis 107° (K., M.). — Über Salze vgl. KORCZYŃSKI, *Kosmos* 35 [1910], 464; *C.* 1910 II, 384.

**Methyl-[2,3,4-trinitro-phenyl]-äther, 2,3,4-Trinitro-anisol**  $C_7H_5O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 264). *B.* Entsteht neben 2,4,5-Trinitro-anisol beim Nitrieren von 3,4-Dinitro-anisol mit Salpeterschwefelsäure (VERMEULEN, *C.* 1912 I, 724). — *F.*: 155°; leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin (*V.*, *R.* 31, 101).

**2,3,5-Trinitro-phenol**  $C_6H_3O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot OH$  (*S.* 264). Die als 2,3,5-Trinitro-phenol von MELDOLA, HAY (*Soc.* 95, 1382) beschriebene Verbindung ist als 2,3,6-Trinitro-phenol erkannt worden (REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] 88, 796; *Bl.* [4] 13, 989; *C.* 1914 I, 460).

**Methyl-[2,3,5-trinitro-phenyl]-äther, 2,3,5-Trinitro-anisol**  $C_7H_5O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 264). Vgl. auch VERMEULEN, *C.* 1912 I, 724; *R.* 31, 103.

**2,3,6-Trinitro-phenol**  $C_6H_3O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot OH$  (*S.* 265). Die von MELDOLA, HAY (*Soc.* 95, 1382) als 2,3,5-Trinitro-phenol (*Hptw.* Bd. VI, *S.* 264) beschriebene Verbindung ist als 2,3,6-Trinitro-phenol erkannt worden (REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] 88, 796; *Bl.* [4] 13, 990; *C.* 1914 I, 460). — Zur Darstellung aus 2,3-Dinitro-phenol vgl. *R.*, M.

**Methyl-[2,4,5-trinitro-phenyl]-äther, 2,4,5-Trinitro-anisol**  $C_7H_5O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2,5-Dinitro-anisol durch Nitrieren mit Salpetersäure (*D.*: 1,5) und  $H_2SO_4$  (VERMEULEN, *R.* 31, 102; *C.* 1912 I, 724). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 106° bis 107°. Sehr wenig löslich in Ligroin, sonst leichter löslich. — Gibt bei Behandlung mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung 4,6-Dinitro-resorcin-dimethyläther.

**Phenyl-[2,4,5-trinitro-phenyl]-äther, 2,4,5-Trinitro-diphenyläther**  $C_{12}H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 5-Chlor-1,2,4-trinitro-benzol und Natriumphenolat (Westf.-Anhalt. Sprengstoff-A.-G., *D. R. P.* 281053; *C.* 1915 I, 74; *Frdl.* 12, 164). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 106° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol. — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure 2,4,5,2',4',6'-Hexanitro-diphenyläther.

**2,4,6-Trinitro-phenol, Pikrinsäure**  $C_6H_3O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot OH$  (*S.* 265).

#### Bildung und Darstellung.

*B.* Entsteht neben 2,4-Dinitro-phenol und wenig Nitrobenzol aus Benzol beim Nitrieren mit Salpetersäure (*D.*: 1,31) in Gegenwart von Quecksilbernitrat auf dem Wasserbad (WOLFFENSTEIN, BÖTERS, *B.* 46, 588). Bei der Behandlung von Tyrosin, Phenylalanin, Phenylaminoessigsäure, Tryptophan und Proteinen mit konz. Salpetersäure (MÖRNER, *H.* 95, 305). Entsteht bei Einw. von Kalilauge auf Methylpikrylnitratin (*Syst.* No. 1671) bei Zimmertemperatur (FRANCHIMONT, BACKER, *R.* 32, 327; vgl. MEERTENS, *B.* 19, 2126). Durch Einw. von Stickoxyden auf die Sulfurierungsprodukte von o-Nitro-phenol, p-Nitro-phenol, Salicylsäure und p-Oxy-benzoesäure (DATTA, VARMA, *Am. Soc.* 41, 2044). Durch Erhitzen von 2,4,6-Trinitro-3-oxo-benzoesäure mit Salpetersäure (*D.*: 1,2) auf dem Wasserbad (LÉGER, *C. r.* 151, 1130; *Bl.* [4] 9, 93).

*S.* 266, *Z.* 32 v. u. statt „(*Syst.* No. 4742)“ lies „(*Syst.* No. 4776)“.

*Darst.* Über Darstellung von Pikrinsäure aus Phenol-mono-, -di- und -trisulfonsäuren vgl. MARQUEYROL, LORETTE, *Bl.* [4] 25, 370, 380; M., CARBÉ, *Bl.* [4] 27, 195, 199. Darstellung von Pikrinsäure in technischem Maßstab: S. P. SCHOTZ, *Synthetic Organic Compounds*

[London 1925], S. 238; F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. IV [Berlin-Wien 1929], S. 768. — Zur Reinigung über das Natriumsalz vgl. FOLIN, DOISY, *J. biol. Chem.* **28**, 352.

#### Physikalische Eigenschaften.

Über die Darstellung von farbloser Pikrinsäure und über die durch Alkalispuren bedingte Gelbfärbung der Krystalle vgl. STEPANOW, *A.* **373**, 224; *Ж.* **42**, 489, 493; v. GEORGIEVICS, *M.* **32**, 325. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 410. Zur Dichte im festen Zustand vgl. DAUTRICHE, *C.* **1912** II, 2157. — Löslichkeit in Wasser bei 0°: 0,0357, bei 20°: 0,0515 Mol/l (BRÖNSTED, *Ph. Ch.* **78**, 286), bei 25°: 0,0578 Mol/l (KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 521). Löslichkeit in 0,25—6,6 n-Salzsäure: STEPANOW, *Ж.* **42**, 490; *A.* **373**, 219; die Löslichkeit in wäBr. Salzsäure weist ein Minimum zwischen 1,5- und 2n-Salzsäure auf (Str.). Löslichkeit in 1—14 n-Salpetersäure: KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 521. Löslichkeit in Ameisensäure: ASCHAN, *Ch. Z.* **37**, 1117. Kritische Lösungstemperatur des Systems mit Triphenylmethan: ca. 140,5° (JEFREMOV, *Ж.* **50**, 413; *C.* **1923** III, 379). Verteilung zwischen Wasser und Toluol-Chloroform-Gemischen: HERZ, KURZER, *Z. El. Ch.* **16**, 871. Adsorption von Pikrinsäure an Asbest und Sand aus wäBr. Lösung: VIGNON, *C. r.* **151**, 74; *Bl.* [4] **7**, 783; an Kohle aus alkoh. Lösung: GUSTAFSON, *Z. El. Ch.* **21**, 460; *Ph. Ch.* **91**, 395; an Kohle aus Aceton-Lösung: FREUNDLICH, POSNJAK, *Ph. Ch.* **79**, 172; an Quecksilber aus wäBr. Lösung: PATRICK, *Ph. Ch.* **86**, 557. Beeinflussung der Adsorption an Wolle aus wäBr. Lösung durch Schwefelsäure: v. GEORGIEVICS, *M.* **32**, 320; Adsorption an Seide aus wäBr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen: v. G., *M.* **32**, 321, 1085. Adsorption an Fasern aus organischen Lösungsmitteln: DREAPER, *Soc.* **99**, 2094; vgl. BLUCHER, FARNAU, *J. phys. Chem.* **18**, 639. Eiweiß-fallende Wirkung: COOPER, *Bio. J.* **7**, 177.

Thermische Analyse der binären Systeme mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor-naphthalin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-naphthalin,  $\alpha$ -Nitro-naphthalin,  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin, Fluoren, Acenaphthen, Phenanthren, Aoenaphthylen und Reten s. S. 132, 133. Thermische Analyse der binären Systeme mit Pikrylchlorid (Eutektikum bei 57,5° und 37,3 Gew.-% Pikrinsäure): JEFREMOV, *Ж.* **50**, 438; *C.* **1923** III, 380; mit Diphenyl (Eutektikum bei 54,1° und 61,4 Gew.-% Diphenyl), 5-Nitro-acenaphthen (Eutektikum bei 69,7° und 44,6 Gew.-% 5-Nitro-acenaphthen), Diphenylmethan (Eutektikum bei 23,9° und 88,9 Gew.-% Diphenylmethan; Mischungslücke bei 90,8° zwischen 24,8° und 47,5° Diphenylmethan), Dibenzyl (Eutektikum bei 47,1° und 81,3 Gew.-% Dibenzyl) und Triphenylmethan (Eutektikum bei 82,3° und 90,6 Gew.-% Triphenylmethan; Mischungslücke bei 112,6° zwischen 10° und 72,5° Triphenylmethan): JE., *Ж.* **50**, 401—415; *C.* **1923** III, 379, 380. Thermische Analyse der binären Systeme mit 2,4,6-Trinitrotoluol (Eutektikum bei 55° und 34 Gew.-% Pikrinsäure): GIUA, *G.* **46** II, 273; mit Stilben (es entsteht eine unbeständige Verbindung  $C_{14}H_{12} + C_6H_3O_2N_3$ , die sich bei 92,8° zersetzt und mit Pikrinsäure ein Eutektikum bei 90,2° und 36,3 Gew.-% Stilben liefert): JE., *Ж.* **50**, 409; *C.* **1923** III, 379; vgl. a. REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 244; mit o-, m- und p-Kresol, mit Thymol, Essigsäure, o-, m-Toluylsäure und Phenyllessigsäure: KENDALL, *Am. Soc.* **38**, 1319; mit Diphenylamin: KREMANN, SCHADINGER, *M.* **40**, 53; GIUA, CHERCHI, *G.* **49** II, 270; mit Pikramid: JE., *Ж.* **50**, 453; *C.* **1923** III, 381; mit  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-pyrron: KE., *Am. Soc.* **36**, 1238. — Geschwindigkeit der Diffusion in Wasser: VIGNON, *C. r.* **150**, 620; *Bl.* [4] **7**, 293; in Wasser, Methanol und Benzol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 420. Zur Oberflächenspannung wäBr. Lösungen vgl. TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* **46**, 119. Grenzflächenspannung wäBr. Lösungen gegen Quecksilber: PATRICK, *Ph. Ch.* **86**, 552. Lösungswärme in 60 Tln. Wasser: —7100 cal/Mol, in 60 Tln. Alkohol: —1640 cal/Mol, in 60 Tln. Methanol: —4180 cal/Mol; Lösungswärme in wäBr. Methyl- und Äthylalkohol: TANATAR, *Ж.* **47**, 1285. Absorptionsspektrum in Wasser: WRIGHT, *Soc.* **103**, 531; **105**, 676; in Wasser und verd. Alkohol: BORTINI, *Ph. Ch.* **87**, 107; das Absorptionsspektrum in Alkohol geht durch Zusatz von geringen Mengen Wasser in das den wäBr. Lösungen der Pikrinsäure eigene Spektrum über (B.). Absorptionsspektrum von Pikrinsäure in Benzol, seinen Homologen, verschiedenen Phenolen, Phenoläthern, m-Kresylacetat und Resorcindiacetat: FRANZEN, *J. pr.* [2] **98**, 73; in Heptan, Benzol, Anthracon, Alkohol, alkoh. Salzsäure, alkoh.  $NaO \cdot C_2H_5$ -Lösung, Dimethylanilin und Piperidin: BALY, RICE, *Soc.* **103**, 2094; über das Absorptionsspektrum in stark alkal. Lösungen vgl. a. HANTZSCH, *B.* **48**, 1327; DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1342. Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in wäBr. Lösung: W., *Soc.* **103**, 531. Absorptionsspektrum in verdünnter alkoholischer Kalilauge: FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **85**, 76. Farbstärke von Pikrinsäure- und Alkalipikrat-Lösungen in Wasser und Alkohol bei Zimmertemperatur und beim Erwärmen: DEHN, BALL, *Am. Soc.* **39**, 1387. Elektrische Leitfähigkeit der Pikrinsäure in Wasser: KENDALL, *Pr. Roy. Soc.* [A] **85**, 205; SMITH, JONES, *Am.* **50**, 33; SNETHLAGE, *Ph. Ch.* **90**, 184; CALCAGNI, *G.* **45** II, 366; in absolutem und verdünntem Methanol: GOLDSCHMIDT, THUSEN, *Ph. Ch.* **81**, 35; in absol. Alkohol: LLOYD, WIESSEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 126; in absolutem und verdünntem Alkohol: MILLAR, *Ph. Ch.* **85**, 163; BRAUNE, *Ph. Ch.* **85**, 198; GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **91**, 68; *Z. El. Ch.* **20**, 476. Elektrische Leitfähigkeit in p-Aoxy-

anisol und p-Azoxy-phenetol und Beeinflussung der Leitfähigkeit durch ein Magnetfeld: SVEDBERG, *Ann. Phys.* [4] 49, 445; *C.* 1916 I, 540; II, 211. Zerstäubungs-Elektrizität von Pikrinsäure enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] 51, 546. Elektromose wäBr. Lösungen in Quarzcapillaren: v. ELISSAFAW, *Ph. Ch.* 79, 405. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Methanol: ca.  $2,5 \times 10^{-4}$  (GOLDSCHMIDT, THUSEN, *Ph. Ch.* 81, 35); in Alkohol bei 25°: ca.  $1,5 \times 10^{-4}$  (G., *Ph. Ch.* 91, 68). Beschleunigung der Esterbildung zwischen verschiedenen organischen Säuren und Methanol bzw. Alkohol durch Pikrinsäure: G., THUSEN, *Ph. Ch.* 81, 41; G., *Z. El. Ch.* 17, 684. Pikrinsäure beschleunigt die Zersetzung des Diazoessigsäureäthylesters und -methylesters in wäBr.-alkoh. Lösungen (BREDIG, *Z. El. Ch.* 18, 536; MILLAR, *Ph. Ch.* 85, 135; BRAUNE, *Ph. Ch.* 85, 183; SNETHLAGE, *Ph. Ch.* 85, 213; *Z. El. Ch.* 18, 539; CALCAGNI, *G.* 45 II, 365).

#### Chemisches und biochemisches Verhalten.

Pikrinsäure explodiert beim Einwerfen in ein auf 418° erhitztes Reagenzrohr (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* 115, 1007). Verzögernder Einfluß extrem tiefer Temperaturen auf die Detonation: KLING, FLORENTIN, *C. r.* 156, 694. Über die bei der Explosion von Pikrinsäure entstehenden Produkte vgl. KAST, *C.* 1910 II, 770; POPFENBERG, STEPHAN, *C.* 1910 II, 1005. Bei Bestrahlung von Pikrinsäure mit ultravioletttem Licht entstehen  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{N}_2\text{O}$  und Stickstoff; Ammoniumpikrat ist gegen ultraviolette Strahlen beständig (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* 154, 516). Veränderung wäBr. Pikrinsäure-Lösungen am Licht: HUNTER, CAMPBELL, *J. biol. Chem.* 28, 336. Geschwindigkeit der Oxydation von Pikrinsäure durch  $\text{KMnO}_4$ : HINSHELWOOD, *Soc.* 115, 1183. Bei Hydrierung von Natriumpikrat in wäBr. Lösung in Gegenwart von kolloidalem Palladium entsteht 2.4.6-Triamino-phenol (PAAL, HARTMANN, *B.* 43, 244). Angreifbarkeit verschiedener Metalle durch geschmolzene Pikrinsäure: SSAPOSHNIKOW, *C.* 1911 II, 360; durch Pikrinsäure in Gegenwart von Wasser: KAST, *C.* 1911 I, 1127; RICHARDSON, *C.* 1917 I, 1144; TAMMANN, *Z. anorg. Ch.* 107, 113. (Mit Cyankalium reagiert Pikrinsäure unter Bildung von Isopurpursäure ...; BORSCHKE, BÖCKER, *B.* 37, 43977); ist aber Pikrinsäure im Überschuß sowie eine genügend große Menge Alkali vorhanden und wird in verdünnten Lösungen gearbeitet, so entstehen Aminonitrophenole (CHAPMAN, *C.* 1911 I, 97).

Physiologische Wirkung: MOTOLESE, *C.* 1910 I, 1736; TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* 46, 119; CURSCHMANN, *Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen* 13 [1919], 269. Desinfizierende Wirkung: FRIEDENTHAL, *Bio. Z.* 94, 64; COOPER, *Biochem. J.* 7, 177.

#### Analytisches.

**Nachweis.** Man führt Pikrinsäure in wäBr. Lösung durch Bromwasser in 6-Brom-2.4-dinitro-phenol über; dieses gibt mit Ammoniak-Dämpfen bzw. einer wäBr. KCN-Lösung typische Rotfärbungen (CASTETS, *C.* 1916 II, 32). — Man versetzt einige Kubikzentimeter Pikrinsäure-Lösung mit etwa  $\frac{1}{4}$  Vol. 25%iger Salzsäure und einigen Stückchen Zink, gießt nach einigen Augenblicken ab, gibt 10 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzu und überschichtet mit 2 cm<sup>3</sup>  $\text{NH}_3$ ; in der oberen, alkalischen Schicht zeigt sich ein blauvioletter, in der unteren, sauren Schicht ein rosavioletter Ring (RODILLON, *C.* 1916 I, 1097). — Für den Nachweis von Pikrinsäure im Harn wird nachstehende Reaktion angegeben, die aber in gleicher Weise für Pikraminsäure charakteristisch ist: 2 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Lösung im Gemisch mit 1 cm<sup>3</sup> Ammoniak werden mit 1 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 2 g  $\text{FeSO}_4$  und 10 g Weinsäure in 100 cm<sup>3</sup> Wasser unterschichtet; an der Berührungsstelle erscheint ein kirschroter oder blutroter Ring; dadurch lassen sich noch 2 mg Pikrinsäure in 1 l Harn nachweisen (LE MITHOUARD s. bei BARAL, *C.* 1917 I, 138; vgl. ferner GRIMBERT, *C.* 1916 II, 33; PECKER, *C.* 1917 I, 699). Nach ROZIER (*C.* 1917 II, 135) läßt sich Pikrinsäure im Harn folgendermaßen nachweisen: Ein Gemisch von 3—4 cm<sup>3</sup> pikrinsäurehaltigem Harn und 1 Tropfen 0,5%iger Methylenblaulösung wird mit 1 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgeschüttelt; die Chloroformschicht färbt sich grün. Anwendung dieser Reaktion auf den Nachweis von Pikrinsäure im Blut: TIXIER, *C.* 1917 II, 249. Zum Nachweis von Pikrinsäure im Harn vgl. ferner RODILLON, *C.* 1916 I, 1097; GUILAUMIN, *C.* 1916 I, 1099; GRÉLOT, *C.* 1916 I, 1100; CASTETS, *C.* 1916 II, 32; YDRAC, *C.* 1916 II, 522; KOHN-ABREST, *C.* 1916 II, 848. Nachweis in Bier, Zucker- und Teigwaren und anderen Nahrungsmitteln: KÜHL, *P. C. H.* 55, 524; RODILLON, *C.* 1916 I, 1097; CASTETS, *C.* 1916 II, 32. Mikrochemischer Nachweis von Pikrinsäure: TUNMANN, *C.* 1917 II, 499.

**Bestimmung.** Die Titration mit 0,1 n-Natronlauge liefert in Gegenwart von Methylrot genaue Resultate (MINOVIOL, KOLLO, *C.* 1915 I, 1229). Zur Titration von Pikrinsäure mit  $\text{TiCl}_3$ , vgl. BOON, OGILVIE, *C.* 1917 I, 130; VAN DUIN, *C.* 1919 IV, 768; FLORENTIN, VANDENBERGHE, *Bl.* [4] 27, 160. — Zur Bestimmung als Nitron-Pikrat nach BUSCH, MEHTERS (B. 38, 4056) vgl. s. COPE, BARAB, *Am. Soc.* 39, 509. Der Stickstoff der Pikrinsäure läßt sich nicht nach KJELDAHL bestimmen (MARGOSCHES, VOGEL, *B.* 52, 1997). Bestimmung von Pikrinsäure neben Schwefelsäure und Salpetersäure: RICHARDSON, *C.* 1917 I, 1144.

Additionalle Verbindungen aus Pikrinsäure und denjenigen nichtbasischen Komponenten, die in diesem Handbuch vor Pikrinsäure abgehandelt sind.

Verbindung von Pikrinsäure mit 1-Phenyl-cyclopenten-(1) (Ergw. Bd. V, S. 250)  $C_{11}H_{13} + C_6H_5O_7N_3$ . Orangefarbene Nadeln (aus feuchtem Alkohol oder Äther). F: 64,5° (auf Quecksilber) (BAUER, *C. r.* 156, 1686; *A. ch.* [9] 1, 365). Zerfällt in wasserfreiem Äther, Petroläther oder Benzin. — Verbindung mit 1,2-Dimethyl-inden (Ergw. Bd. V, S. 251)  $C_{11}H_{13} + C_6H_5O_7N_3$ . Rotorangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 86–87° (STOERMER, LAAGE, *B.* 50, 988). — Verbindung mit 1,3-Dimethyl-inden (Ergw. Bd. V, S. 251)  $C_{11}H_{13} + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 94–95° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 46, 3047).

Verbindung von Pikrinsäure mit Naphthalin (Ergw. Bd. V, S. 257)  $C_{10}H_8 + C_6H_5O_7N_3$  (S. 272). Molekulare Bildungswärme: BRÖNSTED, *Ph. Ch.* 78, 292; VANZETTI, *R. A. L.* [5] 22 I, 106. Naphthalin-pikrat wird auch von kaltem Wasser teilweise hydrolysiert (HILPERT, *Z. ang. Ch.* 29, 59). Kann aus einer verd. Lösung von Pikrinsäure unzersetzt umkristallisiert werden (JOHNSSEN, RUTTEN, *C.* 1910 I, 1809). Löslichkeit in Wasser und Zersetzung durch Wasser: BR., *Ph. Ch.* 78, 285. Thermische Analyse des Systems mit  $\beta$ -Methyl-naphthalin-pikrat: R. MEYER, W. MEYER, *B.* 53, 1251. — Verbindung mit  $\alpha$ -Chlor-naphthalin (Ergw. Bd. V, S. 262)  $C_{10}H_7Cl + C_6H_5O_7N_3$  (S. 272). F: 125,7° (thermische Analyse). Bildet mit Pikrinsäure ein Eutektikum bei 104,7° und 16,3 Gew.-%  $C_{10}H_7Cl$  (JEFFREY, *J.* 50, 381; *C.* 1923 III, 379). — Verbindung mit  $\beta$ -Chlor-naphthalin (Ergw. Bd. V, S. 262)  $C_{10}H_7Cl + C_6H_5O_7N_3$ . F: 81,5° (thermische Analyse). Bildet mit Pikrinsäure ein Eutektikum bei 79,2° und 32,7 Gew.-%  $C_{10}H_7Cl$ , mit  $\beta$ -Chlor-naphthalin ein Eutektikum bei 49,5° und 82,4 Gew.-%  $C_{10}H_7Cl$  (JE.). — Verbindung mit  $\alpha$ -Brom-naphthalin (Ergw. Bd. V, S. 263)  $C_{10}H_7Br + C_6H_5O_7N_3$  (S. 272). F: 129,6° (thermische Analyse). Bildet mit Pikrinsäure ein Eutektikum bei 105,6° und 19,2 Gew.-%  $\alpha$ -Brom-naphthalin (JE.). — Verbindung mit  $\beta$ -Brom-naphthalin (Ergw. Bd. V, S. 263)  $C_{10}H_7Br + C_6H_5O_7N_3$  (S. 272). F: 83,5° (thermische Analyse). Bildet mit Pikrinsäure ein Eutektikum bei 76,2° und 33,4 Gew.-%  $\beta$ -Brom-naphthalin, mit  $\beta$ -Brom-naphthalin ein Eutektikum bei 50,6° und 89,6 Gew.-%  $\beta$ -Brom-naphthalin (JE.). — Verbindung mit  $\alpha$ -Nitro-naphthalin (Ergw. Bd. V, S. 264)  $C_{10}H_7O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Durch thermische Analyse nachgewiesen. Zersetzt sich gegen 55°. Bildet mit  $\alpha$ -Nitro-naphthalin ein Eutektikum bei 35,7° und 82,4 Gew.-%  $C_{10}H_7O_2N_2$  (JE.). — Verbindung mit  $\alpha$ -Methyl-naphthalin (Ergw. Bd. V, S. 265)  $C_{11}H_{10} + C_6H_5O_7N_3$  (S. 272). Thermische Analyse des binären Systems mit  $\beta$ -Methyl-naphthalin-Pikrat: R. M., W. M. — Verbindung mit  $\beta$ -Methyl-naphthalin (Ergw. Bd. V, S. 266)  $C_{11}H_{10} + C_6H_5O_7N_3$  (S. 272). F: 115° (R. MEYER, FRICKE, *B.* 47, 2770). Thermische Analyse der binären Systeme mit Naphthalin-Pikrat und  $\alpha$ -Methyl-naphthalin-Pikrat: R. M., W. M. — Verbindung mit 1-Methyl-benzofulven (Ergw. Bd. V, S. 267). Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125,5–126,5° (WÜST, *A.* 415, 309). — Verbindung mit 1,6-Dimethyl-naphthalin (Ergw. Bd. V, S. 268)  $C_{12}H_{14} + C_6H_5O_7N_3$ . Orangerote Nadeln. F: 114° (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* 52, 349; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* 1917 II, 713; *Frdd.* 13, 209). — Verbindung mit 2,7-Dimethyl-naphthalin (Ergw. Bd. V, S. 268)  $C_{12}H_{14} + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sinter bei 102°; F: 115–116° (THIELE, MERCK, *A.* 415, 263). — Verbindung mit  $\omega$ -Methyl- $\omega$ -äthylbenzofulven (Ergw. Bd. V, S. 269). Orangefarbige Nadeln (aus absol. Alkohol). Sinter bei 85°; F: 87,5–88° (WÜST, *A.* 415, 328). — Verbindung mit Azulen (Ergw. Bd. V, S. 270).  $C_{15}H_{10} + C_6H_5O_7N_3$ . Schwarze Krystalle. F: 118–122° (an verschiedenen Präparaten festgestellt) (SHERNDAL, *Am. Soc.* 37, 1539). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther mit grüner Farbe, in Eisessig und Benzol mit blauer Farbe. Wird durch Wasser und schwache Alkalien leicht zersetzt.

Verbindung mit Acenaphthen (Ergw. Bd. V, S. 274)  $C_{12}H_{10} + C_6H_5O_7N_3$  (S. 273). F: 162° (R. MEYER, TANZEN, *B.* 46, 3193), 160,8° (thermische Analyse) (JEFFREY, *J.* 50, 397; *C.* 1923 III, 379). Bildet ein Eutektikum mit Pikrinsäure bei 112,3° und 9,3 Gew.-% Acenaphthen und mit Acenaphthen bei 87,6° und 90,3 Gew.-% Acenaphthen (J.; vgl. a. KREMMANN, HAAS, *M.* 40, 193, 204). — Verbindung mit 5-Chlor-acenaphthen (Ergw. Bd. V, S. 276)  $C_{12}H_9Cl + C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 137° (CROMPTON, WALKER, *Soc.* 101, 960; DZIEWOŃSKI, *Priv.-Mitt.*). — Verbindung mit 5-Brom-acenaphthen (Ergw. Bd. V, S. 276)  $C_{12}H_9Br + C_6H_5O_7N_3$  (S. 273). F: 114° (CR., W., *Soc.* 101, 963), 118° bis 119° (Dz., *Priv.-Mitt.*). Die Schmelzpunktsangabe von GRAEVE, GUINBOURG (*A.* 327, 85), F: 137°, ist zu streichen (Dz.). Zersetzt sich nicht beim Umkristallisieren aus Pikrinsäure enthaltendem Alkohol (Dz.). — Verbindung mit 5-Jod-acenaphthen (Ergw. Bd. V, S. 276)  $C_{12}H_9I + C_6H_5O_7N_3$ . Orangerot. F: 102,5° (CR., W., *Soc.* 101, 964). Wenig beständig. — Verbindung mit 1-Isopropenyl-naphthalin (Ergw. Bd. V, S. 280)  $C_{15}H_{12} + C_6H_5O_7N_3$  (S. 273). Blättchen (aus Alkohol). F: 141° (KAY, MORTON, *Soc.* 105, 1583). — Verbindung

mit Peri-trimethylnaphthalin (Ergw. Bd. V, S. 280). Rote Nadeln. Bräunt sich bei 80°; F: 127° (LANGSTEIN, M. 31, 868).

Verbindung mit o-Diphenylen (Ergw. Bd. V, S. 298). F: 151—152° (NIERENSTEIN, A. 366, 331). — Verbindung mit Acenaphthylen (Ergw. Bd. V, S. 299)  $C_{11}H_8 + C_6H_5O_2N_2$  (S. 273). F: 201—202° (DZIEWOŃSKI, RAPALSKI, B. 45, 2493), 165,3° (thermische Analyse) (JEFFREY, J. 50, 398; C. 1923 III, 379). Liefert ein Eutektikum mit Pikrinsäure bei 113,9° und 4,4 Gew.-% Acenaphthylen, mit Acenaphthylen bei 90,4° und 92,7 Gew.-% Acenaphthylen (J.). — Verbindung mit Fluoren (Ergw. Bd. V, S. 300)  $C_{11}H_{10} + C_6H_5O_2N_2$  (S. 273). F: 84° (thermische Analyse) (KREMAN, M. 32, 614). Bildet ein Eutektikum mit Fluoren bei 80,5° und 55,5 Gew.-% Fluoren, mit Pikrinsäure bei 80° und 34 Gew.-% Fluoren. — Verbindung mit Stilben (Ergw. Bd. V, S. 302)  $C_{11}H_{12} + C_6H_5O_2N_2$ . Braungelbe Nadeln. F: 94—95° (REDELIN, J. pr. [2] 91, 214), 92,8° (Zers.) (thermische Analyse) (JEFFREY, J. 50, 409; C. 1923 III, 379). — Verbindung mit Hexahydropyren (Ergw. Bd. V, S. 315). Rote Nadeln. F: 119°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren (LANGSTEIN, M. 31, 870).

Verbindungen von Pikrinsäure mit Anthracen (Ergw. Bd. V, S. 321).  $C_{14}H_{10} + C_6H_5O_2N_2$  (S. 273). F: 139—140° (SCHOLL, B. 52, 1834). —  $C_{14}H_{10} + 2C_6H_5O_2N_2$  (S. 273). Rote Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: ca. 175° (SANDQVIST, HAGELIN, B. 51, 1517 Anm. 1). Wird von überschüssigem Alkohol zersetzt. Löst sich in Benzol ohne Zersetzung. — Verbindung mit 1-Chlor-anthracen (Ergw. Bd. V, S. 324)  $C_{14}H_9Cl + C_6H_5O_2N_2$ . Rote Nadeln (aus Benzol). F: 101—102°. Zerfällt an feuchter Luft in die Komponenten (O. FISCHER, ZIEGLER, J. pr. [2] 86, 294). — Verbindung mit Phenanthren (Ergw. Bd. V, S. 327)  $C_{14}H_{10} + C_6H_5O_2N_2$  (S. 273). F: 132,8° (thermische Analyse); bildet ein Eutektikum mit Pikrinsäure bei 93,8° und 18,6 Gew.-% Phenanthren und mit Phenanthren bei 81,6° und 76,5 Gew.-% Phenanthren (JEFFREY, J. 50, 393; C. 1923 III, 379). — Verbindung mit 9-Chlor-phenanthren (Ergw. Bd. V, S. 329)  $C_{14}H_9Cl + C_6H_5O_2N_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (korr.). (SANDQVIST, HAGELIN, B. 51, 1520; vgl. S., C. 1918 II, 1032; A. 417, 32). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (S., H.). — Verbindung mit 1,2;3,4-Dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5) (Ergw. Bd. V, S. 331)  $C_{15}H_{12} + C_6H_5O_2N_2$ . Kupferfarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (KENNER, Soc. 103, 625). — Verbindung mit 1-Methyl-anthracen (Ergw. Bd. V, S. 331). Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 113° bis 115°. Zersetzt sich an feuchter Luft (O. FISCHER, SÄPPER, J. pr. [2] 83, 204). — Verbindung mit 4-Chlor-1-methyl-anthracen (Ergw. Bd. V, S. 331). Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 118°. Zersetzt sich an feuchter Luft (O. F., ZIEGLER, J. pr. [2] 86, 290). — Verbindung mit 9-Äthyliden-fluoren (Ergw. Bd. V, S. 332)  $C_{15}H_{12} + C_6H_5O_2N_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 155—156° (MAYER, B. 46, 2585; vgl. a. GRAEBE, B. 37, 4146). — Verbindung mit 1.3.5.7-Tetramethyl-anthracen (Ergw. Bd. V, S. 338). Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 189—190°; sehr wenig löslich in Alkohol (SEER, M. 38, 42). — Verbindung mit Reten (Ergw. Bd. V, S. 338)  $C_{15}H_{18} + C_6H_5O_2N_2$  (S. 274). F: 120,9° (thermische Analyse); gibt ein Eutektikum mit Pikrinsäure bei 100,7° und 25,3 Gew.-% Reten, mit Reten bei 60,1° und 80,2 Gew.-% Reten (JEFFREY, J. 50, 404; C. 1923 III, 379). Elektrische Leitfähigkeit in kristallinisch-flüssigem p-Azoxypfenetol und Beeinflussung der Leitfähigkeit durch ein Magnetfeld: SVEDBERG, C. 1916 II, 211.

Verbindung von Pikrinsäure mit  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin (Ergw. Bd. V, S. 341)  $C_{17}H_{14} + C_6H_5O_2N_2$  (S. 274). F: 97,0° (thermische Analyse). Bildet mit Pikrinsäure ein Eutektikum bei 87,5° und 34,8 Gew.-%  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin, mit  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin ein Eutektikum bei 37,8° und 91,5 Gew.-%  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin (JEFFREY, J. 50, 390; C. 1923 III, 379). — Verbindung mit 1-Methyl-3-benzal-inden (Ergw. Bd. V, S. 341). Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91° (WÜSTER, A. 415, 310). — Verbindung mit Dihydrobenzanthren (Ergw. Bd. V, S. 342)  $C_{17}H_{14} + C_6H_5O_2N_2$ . Identisch mit der Verbindung mit Isochrysofluoren (S. 274). Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (BALLY, SCHOLL, B. 44, 1669).

Verbindung von Pikrinsäure mit Benzanthren (Ergw. Bd. V, S. 344)  $C_{17}H_{12} + C_6H_5O_2N_2$ . Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111° (BALLY, SCHOLL, B. 44, 1667). — Verbindung mit 3,4-Benzo-phenanthren (Ergw. Bd. V, S. 355). Rote Nadeln (aus Benzol). F: 140—141° (FR. MAYER, OPPENHEIMER, B. 51, 515). — Verbindung mit  $\alpha,\beta$ -Dinaphthyl  $C_{20}H_{14} + C_6H_5O_2N_2$  (S. 275).  $\alpha,\beta$ -Dinaphthyl von SMITH (Soc. 33, 559; 35, 227) und WEGSCHEIDER (M. 5, 238; B. 23, 3199) hat nach der Ansicht von H. MEYER, HOFMANN (M. 37, 710) im wesentlichen aus verunreinigtem  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthyl bestanden. — Verbindung mit 9-[2-Methyl-benzal]-fluoren (Ergw. Bd. V, S. 359)  $C_{21}H_{16} + C_6H_5O_2N_2$ . Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139° (SIEGLITZ, B. 53, 1515). — Verbindung mit 9-[4-Methyl-benzal]-fluoren (Ergw. Bd. V, S. 359)  $C_{21}H_{16} + C_6H_5O_2N_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118° (S.). — Verbindung mit  $\alpha,\beta$ -Di-[naphthyl-(1)]-athan (Ergw. Bd. V, S. 362)  $C_{22}H_{18} + 2C_6H_5O_2N_2$ . Orangegelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 205° (FRIEDMANN, B. 49, 282). — Verbindung mit  $\alpha,\beta$ -Di-[naph-



thyl-(2)]-äthan (Ergw. Bd. V, S. 362)  $C_{24}H_{18} + 2C_6H_5O.N_3$ . Orangegelbe Krystalle (aus Chloroform). F:  $198^\circ$  (FR., B. 49, 1355). — Verbindung mit Di- $\beta$ -naphthostilben (Ergw. Bd. V, S. 364)  $C_{24}H_{18} + 3C_6H_5O.N_3$ . Rote Nadeln (aus Chloroform). F:  $215^\circ$  (FRIEDMANN, B. 49, 1355). — Verbindung mit 1-Methyl- $\omega,\omega$ -diphenyl-benzofulven (Ergw. Bd. V, S. 365)  $C_{24}H_{18} + C_6H_5O.N_3$ . Nicht rein erhalten. Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F:  $149$ – $151^\circ$  (WÜST, A. 415, 313).

Verbindung mit 1,2;5,6-Dibenzo-anthracen (Ergw. Bd. V, S. 369)  $C_{24}H_{18} + 2C_6H_5O.N_3$ . Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F:  $214^\circ$  (WEITZENBÖCK, KLINGLER, M. 39, 322). — Verbindung mit Diacenaphthyl-(1.1') (Ergw. Bd. V, S. 370)  $C_{24}H_{18} + 2C_6H_5O.N_3$ . Goldgelbe Nadeln. F:  $222$ – $223^\circ$  (DZIEWOŃSKI, PASCHALSKI, B. 47, 2686). — Verbindung mit Diacenaphthyliden-(1.1') (Ergw. Bd. V, S. 374)  $C_{24}H_{18} + 2C_6H_5O.N_3$ . Dunkelrote Nadeln (aus Xylol). F:  $216$ – $217^\circ$  (DOLNŃSKI, DZIEWOŃSKI, B. 48, 1924). Schwer löslich. Unbeständig bei erhöhter Temperatur. — Verbindung mit  $\alpha$ -Heptacyclen (Ergw. Bd. V, S. 375)  $C_{24}H_{18} + 2C_6H_5O.N_3$ . B. Aus den Komponenten in siedendem Äthylenbromid (Dz., PASCHALSKI, B. 46, 1990). Orangefarbene Nadeln. F:  $225$ – $227^\circ$  (Zers.). Ist in Lösung nur in Gegenwart überschüssiger Pikrinsäure beständig. — Verbindung mit Dibrom- $\alpha$ -heptacyclen vom Schmelzpunkt  $274^\circ$  (Ergw. Bd. V, S. 375)  $C_{24}H_{18}Br_2 + 2C_6H_5O.N_3$ . Orangegelbes Krystallpulver. F:  $218^\circ$  (Dz., P., B. 47, 2682). — Verbindung mit  $\beta$ -Heptacyclen (Ergw. Bd. V, S. 375)  $C_{24}H_{18} + C_6H_5O.N_3$ . B. Aus den Komponenten in Äthylenbromid oder  $CCl_4$  (Dz., P., B. 46, 1991). Carminrote Nadeln. F:  $215$ – $216^\circ$ . Ziemlich beständig. — Verbindung mit Dibrom- $\beta$ -heptacyclen vom Schmelzpunkt  $212^\circ$ , (Ergw. Bd. V, S. 376)  $C_{24}H_{18}Br_2 + C_6H_5O.N_3$ . Rote Prismen (aus Benzol). F:  $180^\circ$  (Dz., P. B. 47, 2683). — Verbindung mit 9-Diphenylmethylen-fluoren (Ergw. Bd. V, S. 378)  $C_{24}H_{18} + C_6H_5O.N_3$ . Gelbe Nadeln. F:  $198^\circ$  (KAUFMANN, B. 29, 76),  $197$ – $198^\circ$  (GRIGNARD, COUBERT, C. r. 152, 1494; C., A. ch. [9] 4, 221). — Verbindung mit  $\alpha,\beta$ -Difluorenyliden-äthan (Ergw. Bd. V, S. 385)  $C_{24}H_{18} + 2C_6H_5O.N_3$ . Rotbraune Nadeln (aus Xylol). F: ca.  $260^\circ$  (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, schwer löslich in Benzol, Chloroform und  $CCl_4$  (WISLICENUS, B. 46, 622).

Verbindung von Pikrinsäure mit Phenol (S. 275). Absorptionsspektrum in Aceton: FRANZEN, J. pr. [2] 98, 76. — Verbindung mit o-Chlor-phenol (S. 275). Absorptionsspektrum in Aceton: FR.

S. 275, Z. 27–28 v. o. streiche: „Verbindung mit 9-Benzhydryl- .... B. 29, 76)“.

#### Salze der Pikrinsäure, Pikrate.

##### a) Pikrate anorganischer Basen.

Empfindlichkeit der Pikrate gegen Schlag, Reibung und Wärme: KAST, C. 1911 I, 1125. Ammoniumpikrat  $NH_4C_6H_2O_7N_3$  (S. 276). Über die verschiedenfarbigen Ammoniumpikrate vgl. STEFANOW, ZK. 42, 495; C. 1910 II, 1136. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2890 cal/g (RUBZOW, SSEWERJANOW, ZK. 50, 143; C. 1923 III, 663). Verhalten beim Erhitzen: WALTER, C. 1911 I, 879; DATTA, CHATTERJEE, Soc. 115, 1007. — Natriumpikrat (S. 276). Adsorption von Natriumpikrat durch  $Al(OH)_3$ : GANN, C. 1916 II, 50. Fällung von kolloidem  $Al(OH)_3$  durch Natriumpikrat: G.; ISHIZAKA, Ph. Ch. 83, 101; Fällung von  $Fe(OH)_3$ -Solen und Albumin-Solen durch Natriumpikrat: BROSSA, FREUNDLICH, Ph. Ch. 89, 325. Viscosität von Lösungen in Wasser und verd. Alkohol: W. M. FISCHER, Ph. Ch. 92, 597; ZK. 46, 1267. Oberflächenspannung der 0,1n-Lösung in Wasser: v. EULER, Z. El. Ch. 23, 195. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: KENDALL, Pr. Roy. Soc. [A] 85, 205; in absolutem und wasserhaltigem Alkohol: GOLDSCHMIDT, Ph. Ch. 91, 67; in Wasser-Alkohol-Gemischen: FI., Ph. Ch. 92, 597; ZK. 46, 1268. Elektrosmose wäsr. Lösungen in Quarzcapillaren: v. ELISSAFAW, Ph. Ch. 79, 405. Beeinflussung der Potentialdifferenz an der Grenze Wasser-Amylalkohol durch Natriumpikrat: BAUR, KRONMANN, Ph. Ch. 92, 89. —  $NaC_6H_2O_7N_3 + H_2O$ . Schwach rötlichgelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb  $130^\circ$  (KAST, C. 1911 I, 1125; vgl. a. FI., ZK. 46, 1256; Ph. Ch. 92, 586). Verliert das Krystallwasser beim Umkrystallisieren aus absol. Alkohol nicht (FI.). Löslichkeit (g wasserfreies Salz in Liter Lösung) in Wasser bei  $0^\circ$ : 18,2, bei  $25^\circ$ : 42,8; in Alkohol bei  $0^\circ$ : 26,8, bei  $25^\circ$ : 44,4; Löslichkeit in Wasser-Alkohol-Gemischen bei  $0^\circ$  und  $25^\circ$ : FI., Ph. Ch. 92, 587; ZK. 46, 1256. Löslichkeit in wäsr. Salzlösungen: FI., MIŁOZEWSKI, C. 1910 II, 1048. — Kaliumpikrat  $KC_6H_2O_7N_3$  (S. 276). Schwach rötlichgelbe Nadeln (KAST, C. 1911 I, 1125). Über das Absorptionsspektrum vgl. S. 130. Löslichkeit bei  $25^\circ$  (g in Liter Lösung) in Wasser: 6,45, in Alkohol: 1,84, in Methanol: 2,74 und in Aceton: 10,8; Löslichkeit in Wasser-Alkohol-, Wasser-Methanol- und Wasser-Aceton-Gemischen: FI., ZK. 46, 1257; Ph. Ch. 92, 588. Beeinflussung der Potentialdifferenz an der Grenze Wasser-Amylalkohol durch Kaliumpikrat: BAUR, KRONMANN, Ph. Ch. 92, 88. — Kupferpikrat  $Cu(C_6H_2O_7N_3)_2 + 5H_2O$  (S. 276). Gelbgrüne Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. 2 Mol Wasser entweichen erst oberhalb  $130^\circ$  (KAST, C. 1911 I, 1125). — Silberpikrat

$\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Rotgelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich am Licht dunkel (K.).

Magnesiumpikrat  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (S. 277). Rötlichgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. 2 Mol Wasser entweichen erst oberhalb  $130^\circ$  (KAST, C. 1911 I, 1125). — Calciumpikrat  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Sehr schwach rötlichgelbe Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (K.). — Bariumpikrate.  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (S. 277). Sehr schwach rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (K.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (S. 277). Verliert  $1\text{H}_2\text{O}$  in  $40^\circ/\text{igem}$  Alkohol (W. M. FISCHER, ZK. 46, 1259; Ph. Ch. 92, 589). Löslichkeit (g wasserfreies Salz in Liter Lösung) bei  $25^\circ$  in Wasser: 12,6; in absol. Alkohol: 53,4; Löslichkeit in Wasser-Alkohol-Gemischen: F. — Zinkpikrat  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2$  (S. 277). Rotgelbe Nadeln mit  $6\text{H}_2\text{O}$  (im Vakuum getrocknet) oder mit  $8\text{H}_2\text{O}$  (lufttrocken). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. 2 Mol Wasser entweichen erst oberhalb  $130^\circ$  (KAST, C. 1911 I, 1125).

Aluminiumpikrat  $\text{HO}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2$ . Rötlichgelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb  $100^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber vollständig nur bei Gegenwart von Pikrinsäure (KAST, C. 1911 I, 1125). — Thallopikrat  $\text{TlC}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$  (S. 277). Spezifische Wärme der roten Form 0,137, der gelben Form 0,134 cal/g zwischen  $0^\circ$  und  $19^\circ$  (BRÖNSTED, Z. El. Ch. 18, 716).

Thoriumpikrat  $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Nadeln. F:  $52-53^\circ$ . Das wasserfreie Salz ist bei  $100^\circ$  noch nicht geschmolzen. Explodiert beim Erhitzen mit freier Flamme. Löslichkeit bei  $25^\circ$ : 3,05 g Dekahydrat in 1 Liter Wasser (KARL, B. 43, 2068; Z. anorg. Ch. 68, 57). — Bleipikrat  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (S. 273). Schwefelgelbes Krystallpulver. Färbt sich am Licht rötlich. Das Wasser entweicht oberhalb  $130^\circ$  (KAST, C. 1911 I, 1125).

Ferropikrat  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Blättchen (aus Wasser). Verwittet teilweise an der Luft. Leicht löslich in Wasser; die Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen; sehr leicht löslich in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe (KAST, C. 1911 I, 1125). — Ferripikrat  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ . Rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schwer löslich in Wasser, die Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen; leicht löslich in Alkohol mit roter Farbe, die Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Entfärbung. Wird beim Erhitzen auf  $100^\circ$  ziegelrot und ist dann nicht mehr völlig löslich in Wasser (KAST). — Hexammin-kobaltipikrat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]_2$ . Gelbe Nadeln (TSCHUGAJEW, CHLOPIN, Z. anorg. Ch. 86, 254). — Diammin-bis-dimethylglyoximino-kobaltipikrat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]$ . Orangegelb (TSCH., CHL.). — Hexamminrhodipikrat  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]_2$ . Goldgelbe Nadeln (TSCH., CHL.). — Chloropentamminrhodipikrat  $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]$ . Gelbe Nadeln (TSCH., CHL.). — Diammin-bis-dimethylglyoximino-rhodipikrat  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]$ . Gelbe Nadeln (TSCH., CHL.). — Diammin-bis-methyläthylglyoximino-rhodipikrat  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3] + \text{H}_2\text{O}$  (TSCH., CHL.). — Pikrat einer Palladiumbase  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]$ . Gelber krystalliner Niederschlag (TSCH., CHL.). — Pikrate von Platinbasen.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]_2$ . Gelbe Nadeln (TSCH., CHL.). —  $[\text{Pt}(\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]_2$ . Gelbe Schuppen (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in heißem Wasser und heißem Methanol, unlöslich in Chloroform und Äther. Leitfähigkeit wäBr. Lösungen: TSCH., CHL., Z. anorg. Ch. 86, 253. —  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]$ . Gelb. Verpufft beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Chloroform und Äther (TSCH., CHL.). —  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]$ . Hellgelber krystalliner Niederschlag (TSCH., CHL.). — cis-Tetrammin-diacetonitril-platopikrat  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]$  (TSCH., LEBEDINSKI, C. r. 161, 563). — trans-Tetrammin-diacetonitril-platopikrat  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]$  (TSCH., L.). —  $[\text{Pt}(\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3]_2$ . Krystalliner Niederschlag (TSCH., TERARU, ZK. 47, 571).

b) Pikrate derjenigen organischen Verbindungen basischen Charakters, die in diesem Handbuch vor Pikrinsäure abgehandelt sind.

Pikrat des Äthylmalonsäuredihydrazids (Ergw. Bd. II, S. 275)  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $187^\circ$  (ZERA). (CURTIUS, J. pr. [2] 94, 311). — Pikrat des Fimelinsäuredihydrazids (Ergw. Bd. II, S. 282)  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_4 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $166^\circ$  (C., J. pr. [2] 91, 17). — Pikrat des Isoharnstoffmethyläthers (Ergw. Bd. III/IV, S. 35)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F:  $184^\circ$  (ZERA). (WERNER, Soc. 105, 928). — Pikrat des Guanidins (Ergw. Bd. III/IV, S. 39)  $\text{CH}_5\text{N}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Stabile Form (S. 279). Orangefarbene Nadeln. Wird bei ca.  $270^\circ$  dunkel und zersetzt sich bei  $285-290^\circ$  (KALL, Soc. 108, 1385); F:  $313^\circ$  (KUTSCHER, SCHENK, B. 88, 458),  $333^\circ$  (LIDHOLM, B. 46, 160). Bei  $12^\circ$  lösen sich weniger als 7 g in 10 l Wasser (KA.). — Pikrat des N,N',N''-Triamino-guanidins (Ergw. Bd. III/IV, S. 57)  $\text{CH}_5\text{N}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser), Lamellen (aus Alkohol). F:  $171^\circ$ . Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes (PELLIZZARI, GATTER, G. 44 II, 85). — Pikrat des Thioharn-



stoffs (Ergw. Bd. III/IV, S. 73)  $CH_3N_2S + C_6H_5O_2N_2$ . Gelbe Prismen. Wird beim Erhitzen dunkel und schmilzt dann, ohne zu explodieren (DIXON, *Soc.* 111, 688). — Pikrat des S-Äthyl-isothioharnstoffs (Ergw. Bd. III/IV, S. 78)  $C_2H_5N_2S + C_6H_5O_2N_2$  (S. 280). F: 188° (WERNER, *Soc.* 115, 1172). — Pikrat des Formamidindisulfids (Ergw. Bd. III/IV, S. 78)  $C_2H_5N_2S_2 + 2C_6H_5O_2N_2$ . Hellgelbe Nadeln, die bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in orangefarbene Prismen übergehen. F: 154° (W., *Soc.* 101, 2176). — Pikrat des Isoamylätherglykolsäurehydrazids (Ergw. Bd. III/IV, S. 94)  $C_7H_{15}O_2N_2 + C_6H_5O_2N_2$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 113°. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Wasser und Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 180). Verpufft schwach bei raschem Erhitzen.

Pikrat des Trimethylaminoxys (Ergw. Bd. III/IV, S. 324) (S. 280). F: 198° bis 202° (HENZE, *H.* 91, 231). Sehr wenig löslich in Wasser. — Pikrat des Tetramethylammoniumhydroxyds (Ergw. Bd. III/IV, S. 325)  $C_4H_{11}O_2N_4 = (CH_3)_4N \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_2$  (S. 280). B. Aus 2,4,6-Trinitro-anisol und Trimethylamin in heißem absolutem Alkohol (KORN, GRAUER, *M.* 34, 1752). Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 318—320° nach vorheriger Bräunung. — Pikrat des N,N'-Dimethyl-guanidins (Ergw. Bd. III/IV, S. 332)  $C_2H_5N_3 + C_6H_5O_2N_2$  (S. 280). F: 178°. Ziemlich löslich in Wasser (SCHENCK, *H.* 77, 392). — Pikrat des N,N-Dimethyl-guanidins (Ergw. Bd. III/IV, S. 335)  $C_2H_5N_3 + C_6H_5O_2N_2$  (S. 280). Prismen. F: 230°. Ziemlich löslich in Wasser (SCH., *H.* 77, 347). — Pikrat des N,N,N'-Tetramethyl-guanidins (Ergw. Bd. III/IV, S. 335). Nadeln. F: 130°. Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCH., *H.* 77, 371). — Pikrat des N,N,N,N'-Tetramethyl-guanidins (Ergw. Bd. III/IV, S. 338). Prismen. F: 158—160°. Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCH., *H.* 77, 374). — Pikrat des Pentamethylguanidins (Ergw. Bd. III/IV, S. 338). Nadeln. F: 160—162°. Leicht löslich in Wasser (SCH., *H.* 77, 388). — Pikrat des Thiokohlensäure-O,S-dimethylester-methylimids (Ergw. Bd. III/IV, S. 338)  $C_4H_9ONS + C_6H_5O_2N_2$ . Krystalle. F: 110°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther, löslich in Chloroform und Aceton (DELÉPINE, *Bl.* [4] 7, 727). — Pikrat des Thiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester-methylimids (Ergw. Bd. III/IV, S. 338)  $C_4H_9ONS + C_6H_5O_2N_2$ . Krystalle. F: 100°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther, löslich in Chloroform und Aceton (D., *Bl.* [4] 7, 727). — Pikrat des N,N,N'-S-Tetramethylisothioharnstoffs (Ergw. Bd. III/IV, S. 338)  $C_2H_5N_2S + C_6H_5O_2N_2$ . Gelbe Nadeln. F: 99,5°. Schwer löslich in Wasser (D., *Bl.* [4] 7, 993). — Pikrat des Methyltriäthylammoniumhydroxyds (Ergw. Bd. III/IV, S. 349)  $C_3H_7O_2N_4 = (CH_3)(C_2H_5)_3N \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_2$  (S. 280). F: 266° (Zers.) (KORN, GRAUER, *M.* 34, 1752). — Pikrat des O-Methyl-N-äthyl-isoharnstoffs (Ergw. Bd. III/IV, S. 354)  $C_4H_9ON_2 + C_6H_5O_2N_2$ . Tiefgelbe Nadeln. F: 147° (WERNER, *Soc.* 105, 929). — Pikrat des Thiokohlensäure-O,S-dimethylester-äthylimids (Ergw. Bd. III/IV, S. 357)  $C_4H_9ONS + C_6H_5O_2N_2$ . Krystalle. F: 94°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther, löslich in Chloroform und Aceton (D., *Bl.* [4] 7, 727). — Pikrat des  $\beta$ -Chlor-propylamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 367)  $C_2H_5NCl + C_6H_5O_2N_2$  (S. 281). Die Angaben des Hptw. von GABRIEL, v. HIRSCH (*B.* 29, 2750) sind zu streichen (G., OHLE, *B.* 50, 816). F: 154,5—155,5° (G., O., *B.* 50, 810). — Pikrat des  $\beta,\gamma$ -Dichlor-propylamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 367)  $C_2H_5NCl_2 + C_6H_5O_2N_2$ . Nadeln. F: 157—158° (G., O., *B.* 50, 825 Anm.). — Pikrat des  $\beta$ -Brom-propylamins  $C_2H_5NBr + C_6H_5O_2N_2$  (S. 281). Die Angaben von GABRIEL, WEINER (*B.* 21, 2675) sind zu streichen (G., OHLE, *B.* 50, 815). — Pikrat des  $\gamma$ -Azido-propylamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 368)  $C_3H_7N_3 + C_6H_5O_2N_2$ . Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen im Reagensrohr (CURTIUS, *B.* 45, 1090). — Pikrat des  $\beta$ -Chlor-isopropylamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 370). F: 145—146° (G., O., *B.* 50, 816). — Pikrat des  $\beta$ -Brom-isopropylamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 370). F: 147—148° (G., O., *B.* 50, 816). — Pikrat des Dimethylbutylamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 371)  $C_4H_{11}N + C_6H_5O_2N_2$ . Rotgelbe Blättchen. F: 98° (v. BRAUN, *A.* 352, 17), 96° (CLARKE, *Soc.* 103, 1697). Leicht löslich in heißem Alkohol (v. BR.). — Pikrat des 2-Methylamino-butans (Ergw. Bd. III/IV, S. 372). Hellgelbe Nadeln. F: 78° (LÖFFLER, *B.* 43, 2042). — Pikrat des 1-Methylamino-pentans (Ergw. Bd. III/IV, S. 377). Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 119° bis 120° (L., *B.* 43, 2040), 121° (v. BRAUN, *A.* 352, 21). — Pikrat des 1-Dimethylamino-pentans (Ergw. Bd. III/IV, S. 377)  $C_5H_{11}N + C_6H_5O_2N_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 100° (v. BR., *A.* 352, 20), 101° (CL., *Soc.* 103, 1697). — Pikrat des 2-Methylamino-pentans (Ergw. Bd. III/IV, S. 379). Nadeln (aus Wasser). F: 77—78° (L., *B.* 43, 2046). — Pikrat des Methylisoamylamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 381)  $C_5H_{11}N + C_6H_5O_2N_2$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (L., *B.* 43, 2044). — Pikrat des Dimethylisoamylamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 381). F: 132° (CL., *Soc.* 103, 1698). — Pikrat des Triisoamylamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 382)  $C_6H_{13}N + C_6H_5O_2N_2$ . Elektrische Leitfähigkeit in Acetonitril, Methanol, Äthylalkohol, Nitrobenzol und Cyaneessigsäureäthylester: WALDEN, *C.* 1918 II, 331. — Pikrat des 1-Dimethylamino-hexans (Ergw. Bd. III/IV, S. 384)  $C_6H_{13}N + C_6H_5O_2N_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 101° (v. BRAUN, *A.* 352, 23), 100° (CL., *Soc.* 103, 1697). — Pikrat des 5-Dimethylamino-2-methyl-

pentans (Ergw. Bd. III/IV, S. 385). F: 132° (CL., Soc. 103, 1698). — Pikrat des 1-Methylamino-heptans (Ergw. Bd. III/IV, S. 385). Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 97° (v. BR., A. 382, 26). — Pikrat des 1-Dimethylamino-heptans (Ergw. Bd. III/IV, S. 385)  $C_6H_{11}N + C_6H_5O_3N_3$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 83° (v. BR., A. 382, 25), 75° (CL., Soc. 103, 1698). — Pikrat des 4-Methylamino-heptans (Ergw. Bd. III/IV, S. 385). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96° (LÖFFLER, B. 43, 2039). — Pikrat des 6-Dimethylamino-2-methyl-hexans (Ergw. Bd. III/IV, S. 386). F: 86° (CL., Soc. 103, 1699). — Pikrat des 1-Dimethylamino-octans (Ergw. Bd. III/IV, S. 386). Gelbe Masse. F: 62—65° (v. BR., A. 382, 28), 72° (CL., Soc. 103, 1698). Sehr leicht löslich in Alkohol (v. BR.). — Pikrat des 7-Chlor-1-amino-octans (Ergw. Bd. III/IV, S. 387)  $C_6H_9NCl + C_6H_5O_3N_3$ . Citronengelbe Blättchen. Sintert bei 93°; F: 95—97° (GABRIEL, B. 43, 358). — Pikrat des 7-Dimethylamino-2-methyl-heptans (Ergw. Bd. III/IV, S. 387). F: 69° (CL., Soc. 103, 1699). — Pikrat des 1-Amino-nonans (Ergw. Bd. III/IV, S. 387)  $C_6H_{11}N + C_6H_5O_3N_3$ . Nadeln. F: 111°. Leicht löslich in Alkohol (v. BR., SOBECKI, B. 44, 1470). — Pikrat des Dimethylcetylamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 388)  $C_{18}H_{39}N + C_6H_5O_3N_3$ . Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 69°. Schwer löslich in Wasser (v. BR., A. 382, 32).

Pikrat des Dimethylallylamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 390)  $C_6H_{11}N + C_6H_5O_3N_3$  (S. 283). F: 100°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol (v. BRAUN, A. 386, 295). — Pikrat des 5-Methylamino-pentens-(1) (Ergw. Bd. III/IV, S. 395)  $C_6H_{13}N + C_6H_5O_3N_3$ . F: 150°. Schwer löslich in Alkohol (v. BR., KÖHLER, B. 51, 91). — Pikrat des 7-Dimethylamino-heptens-(1) (Ergw. Bd. III/IV, S. 397)  $C_6H_{13}N + C_6H_5O_3N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 88°. Leicht löslich in heißem Alkohol (v. BR., A. 386, 287). — Pikrat des 10-Dimethylamino-decens-(1) (Ergw. Bd. III/IV, S. 397)  $C_{12}H_{25}N + C_6H_5O_3N_3$ . Orangefarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (v. BR., A. 386, 280). — Pikrat des Geranylamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 398)  $C_{10}H_{19}N + C_6H_5O_3N_3$ . Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 117—119° (FORSTER, CARDWELL, Soc. 103, 1344). — Pikrat des 4-Diäthylamino-heptadiens-(2,5) (Ergw. Bd. III/IV, S. 398)  $C_{11}H_{17}N + C_6H_5O_3N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (VIGUIER, C. r. 153, 956; A. ch. [8] 28, 528).

Pikrat des N-Methyl-äthylendiamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 415). Prismen (aus Wasser). Färbt sich beim Erhitzen braun, zersetzt sich bei 220—222° (JOHNSON, BAILEY, Am. Soc. 38, 2142). — Pikrat des N.N.N'-Trimethyl-äthylendiamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 415)  $C_6H_{14}N_3 + 2C_6H_5O_3N_3$ . Gelbes Krystallpulver. F: 209—210° (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, B. 51, 740). — Pikrat des N.N.N'-Tetramethyl-trimethylendiamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 419)  $C_7H_{16}N_3 + 2C_6H_5O_3N_3$  (S. 283). F: 207° (geringe Zersetzung) (CLARKE, Soc. 103, 1700). — Pikrat des 1,3-Diamino-butans (Ergw. Bd. III/IV, S. 419)  $C_4H_{12}N_2 + 2C_6H_5O_3N_3$  (S. 283). Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 240—245° (Zers.) (JOHNSON, JOYCE, Am. Soc. 38, 1860). — Pikrat des N.N.N'-Tetramethyl-tetramethylendiamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 420)  $C_8H_{20}N_4 + 2C_6H_5O_3N_3$  (S. 283). F: 197° (unkorr.) (CLARKE, Soc. 103, 1700). — Pikrat des Tetramethylendiguandins (Ergw. Bd. III/IV, S. 421)  $C_6H_{14}N_3 + 2C_6H_5O_3N_3$ . Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 253—254° (unkorr.; Zers.) (KISEL, Z. 47, 905; C. 1916 I, 1018). Bei 21° enthalten 40 cm<sup>3</sup> gesättigte wäßrige Lösung 0,0024 g. — Pikrat des N.N.N'-Tetramethyl-pentamethylen-diamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 421)  $C_8H_{22}N_4 + 2C_6H_5O_3N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (v. BR., A. 386, 291; CL., Soc. 103, 1701). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol (v. BR.). — Pikrat des N.N'-Dimethyl-hexamethylendiamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 422). Krystalle (aus Alkohol). F: 137° (v. BR., B. 43, 2858). — Pikrat des N.N.N'-Tetramethyl-hexamethylendiamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 423)  $C_{10}H_{24}N_4 + 2C_6H_5O_3N_3$ . F: 162° (v. BR., B. 43, 2861), 160° (CL., Soc. 103, 1701). Schwer löslich in heißem Alkohol (v. BR.). — Pikrat des N.N.N'-Tetramethyl-heptamethylendiamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 423)  $C_{11}H_{26}N_4 + 2C_6H_5O_3N_3$ . F: 136° (v. BR., A. 386, 288), 120° (CL., Soc. 103, 1702). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol (v. BR.). — Pikrat des N.N.N'-Tetramethyl-dekamethylendiamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 423)  $C_{14}H_{32}N_4 + 2C_6H_5O_3N_3$ . F: 139—140°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol (v. BR., A. 386, 281). — Pikrat des  $\alpha,\delta$ -Bis-dimethylamino- $\beta$ -butylens (Ergw. Bd. III/IV, S. 423) (S. 284). Nadeln. F: 222—223°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (WILLSTÄTTER, WIRTH, B. 46, 537).

Pikrat des Cholins (Ergw. Bd. III/IV, S. 425)  $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)_3$ . Gelbbraune Prismen. Färbt sich bei ca. 100° orangerot; F: 240° (unkorr.; Zers.) (SUZUKI, SHIMAMURA, ODAKE, Bio. Z. 43, 100). — Pikrat des Caprylsäureesters des Cholins (Ergw. Bd. III/IV, S. 428). Tafeln. F: 94° (FOURNEAU, PAGE, Bl. [4] 15, 552). — Pikrat des Laurylcholins (Ergw. Bd. III/IV, S. 428). Tafeln. F: 97,5° (F., P., Bl. [4] 15, 552). — Pikrat des Myristylcholins (Ergw. Bd. III/IV, S. 428). Tafeln. F: 98,5° (F., P., Bl. [4] 15, 551). — Pikrat des Palmitylcholins (Ergw. Bd. III/IV, S. 428). Tafeln.

F: 101,5° (F., P., *Bl.* [4] 15, 551). — Pikrat des Stearylcholins (Ergw. Bd. III/IV, S. 428). Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 102° (F., P., *Bl.* [4] 15, 551). — Pikrat des Ölsäureesters des Cholins (Ergw. Bd. III/IV, S. 428). Tafeln. F: 88—89° (F., P., *Bl.* [4] 15, 553). — Pikrat des  $\beta$ -Amino-äthylmercaptans (Ergw. Bd. III/IV, S. 431)  $C_6H_5NS + C_6H_5O_2N_3$ . Krystalle. F: 125—126° (GABRIEL, COLMAN, *B.* 45, 1644). — Pikrat des Methyl-[ $\beta$ -amino-äthyl]-sulfids (Ergw. Bd. III/IV, S. 431)  $C_6H_5NS + C_6H_5O_2N_3$ . Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 119°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (SCHNEIDER, *A.* 386, 338). — Pikrat des Methyl-[ $\beta$ -amino-äthyl]-sulfoxyds (Ergw. Bd. III/IV, S. 431)  $C_6H_5ONS + C_6H_5O_2N_3$ . Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCH., *A.* 386, 342). — Pikrat des Methyl-[ $\beta$ -amino-äthyl]-sulfons (Ergw. Bd. III/IV, S. 431)  $C_6H_5O_2NS + C_6H_5O_2N_3$ . Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (SCH., *A.* 386, 344). — Pikrat des  $\beta$ -Amino-diäthylsulfids (Ergw. Bd. III/IV, S. 431)  $C_6H_5NS + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 148° (SCH., *A.* 386, 340). — Pikrat des  $\beta$ -Amino-diäthylsulfoxyds (Ergw. Bd. III/IV, S. 431)  $C_6H_5ONS + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 138° (SCH., *A.* 386, 342). — Pikrat des  $\beta$ -Amino-diäthylsulfons (Ergw. Bd. III/IV, S. 431)  $C_6H_5O_2NS + C_6H_5O_2N_3$ . Kanariengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (SCH., *A.* 386, 347). — Pikrat des  $\beta'$ -Chlor- $\beta$ -amino-diäthylsulfids (Ergw. Bd. III/IV, S. 431)  $C_6H_5NCIS + C_6H_5O_2N_3$ . Prismen (aus Eisessig). F: 105°. Ziemlich leicht löslich (G., C., *B.* 45, 1645). — Pikrat des  $\beta\beta'$ -Diamino-diäthyl-disulfids (Ergw. Bd. III/IV, S. 431)  $C_6H_5N_2S_2 + 2C_6H_5O_2N_3$  (*S.* 285). Krystalle (aus Alkohol). F: 204° (G., C., *B.* 44, 3634). — Pikrat des  $\beta$ -Methylamino-äthylmercaptans (Ergw. Bd. III/IV, S. 432)  $C_6H_5NS + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Tafeln. F: 90—91° (G., C., *B.* 45, 1653). — Pikrat des Bis-[ $\beta$ -methylamino-äthyl]-disulfids (Ergw. Bd. III/IV, S. 432). Nadeln. F: 157—158° (G., C., *B.* 45, 1653). — Pikrat des Methyl-[ $\gamma$ -dimethylamino-propyl]-äthers (Ergw. Bd. III/IV, S. 433). F: 203—204° (CLARKE, *Soc.* 103, 1702). — Pikrat des  $\gamma$ -Homocholins (Ergw. Bd. III/IV, S. 434). Nadelchen (aus Wasser). F: 255°. Explodiert bei weiterem Erhitzen (BERLIN, *Z. Biol.* 57, 23). — Pikrat des Methyl-[ $\gamma$ -amino-propyl]-sulfids (Ergw. Bd. III/IV, S. 434)  $C_6H_5NS + C_6H_5O_2N_3$ . Goldgelbe Prismen. F: 126—127° (SCHNEIDER, *A.* 375, 248). — Pikrat des Methyl-[ $\gamma$ -amino-propyl]-sulfoxyds (Ergw. Bd. III/IV, S. 435). Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (SCH., *A.* 386, 344). — Pikrat des Methyl-[ $\gamma$ -amino-propyl]-sulfons (Ergw. Bd. III/IV, S. 435)  $C_6H_5O_2NS + C_6H_5O_2N_3$ . Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190—192° (SCH., *A.* 375, 228). — Pikrat des  $\beta$ -Amino-isopropylalkohols (Ergw. Bd. III/IV, S. 437); additionelle Verbindung mit Natriumpikrat  $C_6H_5ON + C_6H_5O_2N_3 + NaC_6H_5O_2N_3$ . Prismen und Tafeln. Sintert bei 172°; F: 177° bis 178° (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 812). — Pikrat des 3-Chlor-1-amino-propanols-(2) (Ergw. Bd. III/IV, S. 437)  $C_6H_5ONCl + C_6H_5O_2N_3$ . Krystallkörner. F: 159,5—160,5° (G., O., *B.* 50, 823). — Pikrat des Methyl-[ $\beta$ -amino-isopropyl]-sulfids (Ergw. Bd. III/IV, S. 437)  $C_6H_5NS + C_6H_5O_2N_3$ . F: 133—134° (MYLIUS, *B.* 49, 1100). — Pikrat des Methyl-[ $\beta$ -amino-isopropyl]-sulfons (Ergw. Bd. III/IV, S. 438)  $C_6H_5O_2NS + C_6H_5O_2N_3$ . Goldgelbe Prismen (aus Wasser). Verliert auf dem Wasserbad das Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei nach starkem Sintern zwischen 160° und 164° (M., *B.* 49, 1101). — Pikrat des Äthyl-[ $\beta$ -amino-isopropyl]-sulfids (Ergw. Bd. III/IV, S. 438)  $C_6H_5NS + C_6H_5O_2N_3$ . Nadeln, die auf dem Wasserbad Krystallwasser verlieren. Sintert von ca. 127° ab, schmilzt zwischen 131° und 133° (M., *B.* 49, 1101). — Pikrat des 1-Isobutyloxy-2-amino-butans (Ergw. Bd. III/IV, S. 438)  $C_6H_5ON + C_6H_5O_2N_3$ . Citronengelbe Blättchen (aus Benzol). F: 101°. Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] 26, 272). — Pikrat des Methyl-[ $\delta$ -dimethylamino-butyl]-äthers (Ergw. Bd. III/IV, S. 439). F: 108—109° (CLARKE, *Soc.* 103, 1702). — Pikrat des Methyl-[ $\delta$ -amino-butyl]-sulfids (Ergw. Bd. III/IV, S. 439)  $C_6H_5NS + C_6H_5O_2N_3$ . Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116° bis 118° (SCHNEIDER, KAUFMANN, *A.* 392, 10). — Pikrat des Methyl-[ $\delta$ -amino-butyl]-sulfoxyds (Ergw. Bd. III/IV, S. 439)  $C_6H_5ONS + C_6H_5O_2N_3$ . Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 149° (SCH., K., *A.* 392, 12). — Pikrat des Methyl-[ $\delta$ -amino-butyl]-sulfons (Ergw. Bd. III/IV, S. 439)  $C_6H_5O_2NS + C_6H_5O_2N_3$ . Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 216° (SCH., K., *A.* 392, 13). — Pikrat des  $\delta$ -Diäthylamino-*n*-amylalkohols (Ergw. Bd. III/IV, S. 440)  $C_6H_5ON + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (WOHLGEMUTH, *C. r.* 158, 1579; *A. ch.* [9] 2, 321). — Pikrat des Methyl-[ $\epsilon$ -dimethylamino-*n*-amyl]-äthers (Ergw. Bd. III/IV, S. 441). F: 89° (CL., *Soc.* 103, 1703). — Pikrat des 1,5-Diaminopentanol-(3) (Ergw. Bd. III/IV, S. 442)  $C_6H_5ON_2 + 2C_6H_5O_2N_3$ . Krystallpulver (aus Wasser). Zersetzt sich bei 272° (MORGENSTERN, ZERNER, *M.* 31, 780). — Pikrat des Methyl-[ $\zeta$ -dimethylamino-*n*-hexyl]-äthers (Ergw. Bd. III/IV, S. 444). F: 68° (CL., *Soc.* 103, 1704). — Pikrat des 3-Amino-2,3,5-trimethyl-hexandiols-(2,5) (Ergw. Bd. III/IV, S. 448)  $C_6H_5ON_2 + C_6H_5O_2N_3$ . Krystalle (aus Benzol und wenig Alkohol). F: 134—137°.

Sehr leicht löslich in Alkohol (Kohn, OSTERSETZER, *M.* 87, 46). — Pikrat des Dihydro-sphingosins (Ergw. Bd. III/IV, S. 448)  $C_{26}H_{51}O_7N + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 88—89° (LEVENE, WEST, *J. biol. Chem.* 24, 66).

Pikrat des  $\gamma$ -Dimethylamino-butyraldehyd-diäthylacetals (Ergw. Bd. III/IV, S. 451)  $C_{10}H_{23}O_2N + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Stäbchen (aus Alkohol), gelbe Prismen (aus Äther). F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther (HARRIES, DÜVEL, *A.* 410, 66). — Pikrat des 4-Brom-2-amino-2-methyl-butanons-(3) (Ergw. Bd. III/IV, S. 453)  $C_6H_{11}ONBr + C_6H_5O_2N_3$ . Prismen. Sintert von 130° an; schmilzt bei 135° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 147° klar wird (GABRIEL, *B.* 40, 1330). — Pikrat des 2-Amino-2-methyl-pentanons-(3) (Ergw. Bd. III/IV, S. 454). Prismen. F: 145° (G., *B.* 46, 1344). — Pikrat des N,N-Dimethyl-diacetonamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 455)  $C_8H_{17}ON + C_6H_5O_2N_3$ . Gelber Niederschlag (aus Alkohol). F: 154—155° (ROLFES, *B.* 53, 2205). — Pikrat des Bromdiacetonamins (Ergw. Bd. III/IV, S. 455)  $C_6H_{11}ONBr + C_6H_5O_2N_3$ . Nadeln. F: 151° (G., *A.* 409, 319). — Pikrat des 3-Amino-3-methyl-hexanons-(4) (Ergw. Bd. III/IV, S. 456)  $C_7H_{15}ON + C_6H_5O_2N_3$ . Blättchen. F: 147—148°. Schwer löslich (PFAHLER, *B.* 46, 1716). — Pikrat des 3-Amino-3-äthyl-pentanons-(2) (Ergw. Bd. III/IV, S. 456)  $C_7H_{15}ON + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 166° (Pf., *B.* 46, 1707).

Pikrat des Glycins (Ergw. Bd. III/IV, S. 462)  $2C_6H_5O_2N_3 + C_2H_5O_2N_3$  (S. 286). Die Formel von LEVENE (*C.* 1906 I, 1779) ist zu streichen (L., VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* 12, 287). F: 199—200°; Zersetzungspunkt 202°. Bei 0° lösen 100 cm<sup>3</sup> Wasser 1,76 g (L., v. SL.). — Pikrat des Aminoessigsäure-allylamids (Ergw. Bd. III/IV, S. 468)  $C_6H_{11}ON_2 + C_6H_5O_2N_3$ . Spieße (aus Wasser). F: 136—138° (HARRIES, PETERSEN, *B.* 43, 637). — Pikrat des Betains (Ergw. Bd. III/IV, S. 469)  $C_5H_{11}O_2N + C_6H_5O_2N_3$ . Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 180—181° (unkorr.; Zers.) (SUZUKI, *C.* 1913 I, 1043; TOTANI, *H.* 70, 390), 180—182° (HENZE, *H.* 70, 254), 183° (BEBESCHIN, *H.* 72, 385). Leicht löslich in Wasser (H.). — Pikrat der Biguanidessigsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 477)  $C_6H_5O_2N_3 + C_6H_5O_2N_3$ . Goldgelber Niederschlag. F: 202°. Sehr wenig löslich (RACKMANN, *A.* 378, 183). — Pikrat des  $\gamma$ -Diäthylamino-buttersäureäthylesters (Ergw. Bd. III/IV, S. 506)  $C_{10}H_{21}O_2N + C_6H_5O_2N_3$ . Hellgelbe Tafeln. F: 78°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aceton und Chloroform (WOHLGEMUTH, *C. r.* 158, 1579; *A. ch.* [9] 2, 316). — Pikrat des  $\alpha$ -Äthylamino-isobuttersäurenitrils (Ergw. Bd. III/IV, S. 507). Färbt sich bei 158° dunkel; F: 166—168° (IMMENDORFER, *B.* 43, 611). — Pikrat des  $\gamma$ -Diäthylamino-n-valeriansäureäthylesters (Ergw. Bd. III/IV, S. 509)  $C_{11}H_{23}O_2N + C_6H_5O_2N_3$ . Kanariengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 90—90,5°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol (W., *C. r.* 158, 1579; *A. ch.* [9] 2, 319). — Pikrat der  $\delta$ -Methylamino-n-valeriansäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 510)  $C_6H_{13}O_2N + C_6H_5O_2N_3 + H_2O$ . Gelbes Krystallpulver (aus Essigester + Petroläther). Die wasserhaltige Verbindung sintert gegen 65° und schmilzt bei 70—71° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Essigester. Wird im Vakuum über  $H_2SO_4$  wasserfrei (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* 398, 113). — Pikrat des d-Ornithins (Ergw. Bd. III/IV, S. 510)  $C_6H_{14}O_2N_4 + C_6H_5O_2N_3 + H_2O$  (S. 287). F: 203—204°. 100 cm<sup>3</sup> Methanol lösen 0,3—0,4 g bei Zimmertemperatur (KOSSEL, WEISS, *H.* 68, 160, 163). — Pikrat des d-Arginins (Ergw. Bd. III/IV, S. 510)  $C_6H_{14}O_2N_4 + C_6H_5O_2N_3$  (vgl. S. 287). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 210° (TOTANI, KATSUYAMA, *H.* 64, 347). — Pikrate des dl-Ornithins (Ergw. Bd. III/IV, S. 512).  $C_6H_{13}O_2N_3 + 2C_6H_5O_2N_3$ . F: 195°. 100 cm<sup>3</sup> Methanol lösen 4,2—4,5 g bei Zimmertemperatur (K., W., *H.* 68, 161, 163). —  $C_6H_{13}O_2N_3 + C_6H_5O_2N_3$ . Triklone Krystalle (aus Wasser) (K., W., *H.* 68, 161; REINER, *H.* 73, 192). F: 170° (unscharf) (K., W.; REL.; vgl. RIESSER, *H.* 49, 242), 100 cm<sup>3</sup> Methanol lösen 2,5—3,0 g bei Zimmertemperatur (K., W.). —  $C_6H_{13}O_2N_3 + C_6H_5O_2N_3$ <sup>1)</sup>. Die Verbindung von WEISS (*H.* 59, 501) ist als dl-Ornithindipikrat erkannt worden (K., W., *H.* 68, 161 Anm. 5). — Pikrat der  $\delta$ -Amino- $\alpha$ -methylamino-n-valeriansäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 512)  $C_6H_{14}O_2N_3 + 2C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 205—206° (korr.) (F., B., *A.* 398, 102). — Pikrat des dl-Arginins (Ergw. Bd. III/IV, S. 512)  $C_6H_{14}O_2N_4 + C_6H_5O_2N_3$  (S. 287). F: 232° (MAQUENNE-SCHER Block) (SÖRENSEN, HÖYRUP, ANDERSEN, *H.* 76, 69). — Pikrat des  $\alpha$ -Methylamino-methyläthyllessigsäurenitrils (Ergw. Bd. III/IV, S. 513). F: 88—89° (Zers.) (IMMENDORFER, *B.* 43, 609). — Pikrat des d-Lysins (Ergw. Bd. III/IV, S. 517)  $C_6H_{14}O_2N_3 + C_6H_5O_2N_3$  (S. 287). Explodiert bei langsamem Erhitzen bei 252° (ACKERMANN, KUTSCHER, *Z. Biol.* 57, 359). 100 cm<sup>3</sup> Methanol lösen 0,10—0,13 g bei Zimmertemperatur (K., W., *H.* 68, 163). — Pikrat des dl-Lysins (Ergw. Bd. III/IV, S. 517)  $C_6H_{13}O_2N_3 + C_6H_5O_2N_3$  (S. 287). 100 cm<sup>3</sup> Methanol lösen 0,09 g bei Zimmertemperatur (K., W., *H.* 68, 163). — Pikrat des Hydroxymethylats des [ $\alpha$ -Dimethylamino-isocapro-nyl]-glycins (Ergw. Bd. III/IV, S. 523). Citronengelbe Säulen. F: 228—229° (korr.). Leicht löslich in

<sup>1)</sup> Diese Verbindung ist im *Hptw.* (S. 287) irrtümlich als  $C_6H_{13}O_2N_3 + C_6H_5O_2N_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$  formuliert.

Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, H. 72, 48). — Pikrat des  $\alpha$ -Methylamino-diäthylsulfonsäurenitrils (Ergw. Bd. III/IV, S. 526)  $C_6H_{11}N_2 + C_6H_5O_2N_2$ . Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei  $98^\circ$  (L., B. 48, 606). Sehr wenig löslich. — Pikrat des  $\alpha$ -Amino- $\beta,\beta$ -dimethyl-buttersäureäthylesters (Ergw. Bd. III/IV, S. 527)  $C_6H_{11}O_2N + C_6H_5O_2N_2$ . Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F:  $134^\circ$  (RICHARD, A. ch. [8] 21, 370). — Pikrat des  $\gamma$ -Oxy-ornithins (Ergw. Bd. III/IV, S. 549)  $C_6H_{11}O_2N_2 + C_6H_5O_2N_2 + H_2O$ . Hellgelbes Krystallpulver. F:  $185$ – $190^\circ$  (MAQUENNESCHER Block; Zers.) (HAMMARSTEN, C. 1916 II, 1144). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Pikrat des inneren Anhydrids der  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -[ $\beta$ -amino-äthylamino]- $\alpha$ -methyl-isocaproensäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 549)  $C_6H_{11}O_2N_2 + C_6H_5O_2N_2$ . Krystallmasse (aus Alkohol). Sintert unter Dunkelfärbung bei  $140^\circ$ ; F:  $154^\circ$ . Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (KOH, OSTERSETZER, M. 34, 785). — Pikrat des N,N'-Dimethyl-hydrazins (Ergw. Bd. III/IV, S. 560)  $C_6H_5N_2 + C_6H_5O_2N_2$  (S. 288). F:  $147$ – $150^\circ$  (DIELS, PAQUIN, B. 46, 2012). — Pikrat des [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-hydrazins (Ergw. Bd. III/IV, S. 562)  $C_6H_5ON_2 + C_6H_5O_2N_2$ . Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Sintert bei ca.  $110^\circ$ ; F: ca.  $123^\circ$  (Zers.) (GABRIEL, B. 47, 3033). — Pikrat des Trimethyl-[ $\beta$ -brom-äthyl]-arsoniumhydroxyds (Ergw. Bd. III/IV, S. 574). F:  $189^\circ$ . Ziemlich löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 303032; C. 1918 I, 498; *Frdl.* 13, 96). — Pikrat des Trimethyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-arsoniumhydroxyds (Ergw. Bd. III/IV, S. 575). Prismen (aus Aceton). F:  $249^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und kaltem Benzol (Ch. W. Gr., D. R. P. 305772; C. 1918 II, 83; *Frdl.* 13, 968). — Pikrat des Triäthyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-arsoniumhydroxyds (Ergw. Bd. III/IV, S. 575). F:  $152^\circ$  (Ch. W. Gr.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther.

Pikrat des Dimethyl-[ $\beta$ -phenoxy-butyl]-amins (Ergw. Bd. VI, S. 92). Nadeln (aus Alkohol). F:  $108^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol (v. BRAUN, A. 362, 35). — Pikrat des Dimethyl-[ $\epsilon$ -phenoxy-n-amy]-amins (Ergw. Bd. VI, S. 92)  $C_{11}H_{21}ON + C_6H_5O_2N_2$ . F:  $99^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol (v. Br., A. 362, 36). — Pikrat des Dimethyl-[ $\beta$ -oxy- $\gamma$ -phenoxy-propyl]-amins (Ergw. Bd. VI, S. 92). Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $105^\circ$  (POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 228205; C. 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173). — Pikrat des [ $\beta$ -Phenoxy-äthyl]-hydrazins (Ergw. Bd. VI, S. 93). Krystalle (aus Alkohol). F:  $130,5$ – $132^\circ$  (Zers.) (GABRIEL, B. 47, 3030). — Pikrat des  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[4-nitro-phenoxy]- $\gamma$ -dimethylamino-propans (Ergw. Bd. VI, S. 120). Krystalle (aus Alkohol). F:  $153^\circ$ . Löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (Fou., C. 1910 I, 1134; P. Fr., Fou.). — Pikrat des Dimethylpentamethylentetramins s. Ergw. Bd. I, S. 318.

Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 2.4.6-Trinitro-anisol, Pikrinsäuremethyläther, Methylpikrat  $C_6H_5O_2N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 288). Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln: BALY, RICE, *Soc.* 103, 2092. — (Geht .... mit alkoh. Ammoniak in 2.4.6-Trinitro-anilin über (SALKOWSKI); reagiert analog mit Anilin, Hydrazin, Phenylhydrazin (GUVA, CHEPCHU, R. A. L. [5] 28 II, 234; G. 49 II, 154). 2.4.6-Trinitro-anisol gibt mit Trimethylamin in Alkohol Tetramethylammoniumpikrat; analoge Reaktionen mit anderen tertiären Aminen: KOHN, GRAUER, M. 34, 1751. Beim Erwärmen mit o-Amino-phenol in alkoh. Kalilauge entsteht 2.4-Dinitro-phenoxazin; analoge Reaktionen mit Substitutionsprodukten und Homologen des o-Amino-phenols: MISSLIN, BAU, *Helv.* 2, 285, 294. — Trinitroanisol reizt die Haut stark (CURSCHMANN, *Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen* 13 [1919], 269).

Verbindung von Pikrinsäuremethyläther mit 1 Mol Natriummethylat, „dinitrodimeoxychinolnitraures Natrium“  $C_6H_5O_2N_3Na = C_6H_5O_2N_3 + CH_3 \cdot ONa = (CH_3 \cdot O)_2C \begin{array}{c} \diagup C(NO_2)_2CH \\ \diagdown C(NO_2)_2CH \end{array} > C:NO_2Na$  oder  $(CH_3 \cdot O)_2C \begin{array}{c} \diagup C(NO_2)_2CH \\ \diagdown C(NO_2)_2CH \end{array} > C:NO_2$  (?) (S. 289). Beim kurzen Erwärmen mit der äquivalenten Menge 2-Amino-4-acetamino-phenol in Alkohol entsteht 5.7-Dinitro-3-acetamino-phenoxazin; analoge Reaktionen mit anderen o-Amino-phenolen: MISSLIN, BAU, *Helv.* 2, 300, 305, 306, 308.

Äthyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 2.4.6-Trinitro-phenetol, Pikrinsäureäthyläther, Äthylpikrat  $C_6H_5O_2N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 290). B. Aus Pikrinsäure und Orthoameisensäuretriäthylester bei  $170^\circ$  (v. WALTHER, J. pr. [2] 91, 258). — Liefert beim Erwärmen mit Pyridin bezw. Chinolin auf dem Wasserbad N-Äthyl-pyridiniumpikrat bezw. N-Äthyl-ohinoliniumpikrat (v. W., J. pr. [2] 91, 329).

S. 290, Z. 23–24 v. o. muß lauten: „*aci*-Trinitrophenol-äthyläther  $C_6H_5O_2N_3 = O:C_6H_4(NO_2)_2:NO_2 \cdot C_2H_5$  s. Bd. VII, S. 644“.

[3-Nitro-phenyl]-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, Pikrinsäure-[3-nitro-phenyl]-äther, 2.4.6.8'-Tetranitro-diphenyläther  $C_{11}H_6O_2N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus

Pikrylchlorid, m-Nitro-phenol und 1 Mol Natronlauge in Aceton (Westf.-Anhalt. Sprengstoff-A.-G., D. R. P. 281053; C. 1915 I, 74; *Frdl.* 12, 164). — Blättchen (aus Eisessig). F: 169,5°. — Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure entsteht 2.4.5.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenyl-äther.

[3.4-Dinitro-phenyl]-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, Pikrinsäure-[3.4-dinitro-phenyl]-äther, 2.4.6.3'.4'-Pentanitro-diphenyläther  $C_{11}H_5O_{11}N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_3$ . B. Aus 3.4-Dinitro-diphenyläther bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 110° (Westf.-Anhalt. Sprengstoff-A.-G., D. R. P. 281053; C. 1915 I, 74; *Frdl.* 12, 164). — Blättchen (aus Eisessig). F: 200°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, leicht in Nitrobenzol. — Gibt mit Salpeterschwefelsäure 2.4.5.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenyläther.

[2.4.5-Trinitro-phenyl]-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, Pikrinsäure-[2.4.5-trinitro-phenyl]-äther, 2.4.5.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenyläther  $C_{11}H_4O_{12}N_6 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . B. Aus 2.4.5-Trinitro-diphenyläther, 2.4.3'-Trinitro-diphenyläther, 2.4.6.3'-Tetranitro-diphenyläther oder 2.4.6.3'.4'-Pentanitro-diphenyläther durch Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 100° (Westf.-Anhalt. Sprengstoff-A.-G., D. R. P. 281053; C. 1915 I, 74; *Frdl.* 12, 164). — Farblose Blättchen oder Nadeln (aus konz. Salpetersäure oder Eisessig). F: 269°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Nitrobenzol.

Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -dipikryläther- $\beta$ -nitrat  $C_{11}H_5O_{17}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . B. Durch Nitrieren von Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -diphenyläther in Schwefelsäure mit Nitriergemisch (Dynamite Nobel-S. A., D. R. P. 294813; C. 1916 II, 965). — Schwach gelbe Substanz. F: 158—162° (Zers.).

Essigsäure-[2.4.6-trinitro-phenylester], Pikrylacetat  $C_9H_5O_6N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 291). Die bei der Einw. von Diazomethan entstehenden Verbindungen (HEINKE, B. 31, 1400; v. PECHMANN, B. 33, 629) s. u.

Verbindung  $C_{11}H_{11}O_8N_5$  („Trimethylen-Pikrylacetat“). B. Aus Pikrylacetat und Diazomethan, neben der Verbindung  $C_{11}H_{11}O_8N_5$  (s. u.) (v. PECHMANN, B. 33, 629). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140—141°. Leicht löslich. — Verpufft beim Erhitzen sowie beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure. Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure spaltet sich Hydroxylamin ab.

Verbindung  $C_{11}H_{11}O_8N_5$  („Pyrazolindimethylen-Pikrylacetat“). B. Aus Pikrylacetat und Diazomethan, neben der Verbindung  $C_{11}H_{11}O_8N_5$  (s. o.) (v. PECHMANN, B. 33, 629; vgl. HEINKE, B. 31, 1400). — Hellgelbe, sechsseitige Prismen (aus verd. Aceton). F: 144° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton, sehr wenig in Äther und Benzol. — Verpufft beim Erhitzen oder beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure. Wird durch Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure sowie beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure in die Verbindung  $C_9H_5O_6N_4$  (s. u.) übergeführt. Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure entsteht Pyrazol-dicarbonsäure-(3.4).

Verbindung  $C_9H_5O_6N_4$ . B. Aus der Verbindung  $C_{11}H_{11}O_8N_5$  (s. o.) durch Erwärmen mit alkoh. Salzsäure oder Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure (v. PECHMANN, B. 33, 630). — Prismen (aus Essigsäure). F: 239,5°.

Methyl-[3.4.5-trinitro-phenyl]-äther, 3.4.5-Trinitro-anisol  $C_7H_5O_6N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Entsteht in geringer Menge neben 2.3.5-Trinitro-anisol durch Nitrierung von 3.5-Dinitro-anisol (VERMEULEN, R. 31, 103; C. 1912 I, 724). — F: 119—120°. — Gibt mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung 4.5-Dinitro-resorcin-dimethyläther.

3.5-Dichlor-2.4.6-trinitro-phenol, Dichlorpikrinsäure  $C_6H_2O_6N_3Cl_2 = (O_2N)_3C_6Cl_2 \cdot OH$  (S. 292). B. Man trägt eine Lösung von 3.5-Dichlor-phenol in Eisessig in rote rauchende Salpetersäure ein und erwärmt  $\frac{3}{4}$  Stdn. im Wasserbad auf 70°; Isolierung über das Kaliumsalz (WILLSTÄTTER, SCHUDEL, B. 51, 787). — Blaßgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 139—140° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Wasser, ziemlich schwer in Petroläther. 10 cm<sup>3</sup> der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 19,7° 0,74 g. — Natriumsalz. Citronengelbe Prismen. 10 cm<sup>3</sup> der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 19,7° 0,74 g. — Kaliumsalz. Citronengelbe Nadeln. 10 cm<sup>3</sup> der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 19,7° 0,055 g.

Methyl-[3-brom-2.4.6-trinitro-phenyl]-äther, 3-Brom-2.4.6-trinitro-anisol  $C_7H_4O_7N_3Br = (O_2N)_3C_6HBr \cdot O \cdot CH_3$  (S. 292).

S. 292, Z. 17 u. 18 v. u. sind zu streichen; statt dessen lies: „Reagiert mit Ammoniak, Methylamin und Anilin wie 3-Chlor-2.4.6-trinitro-anisol“.

2.3.4.6-Tetranitro-phenol  $C_6H_3O_6N_4 = (O_2N)_4C_6H \cdot OH$  (S. 292). {Alkoh. Ammoniak liefert 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol} (vgl. BLANKSMA, B. 47, 687).



**Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-äther, 2.3.4.6-Tetranitro-anisol**  $C_7H_5O_6N_4 = (O_2N)_4C_6H \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Nitrieren von m-Nitro-anisol (CLAESSEN, D. R. P. 289446; C. 1916 I, 240). — Körner oder Tafeln. F: 94°. D: 1,64. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Chloroform, sehr wenig in Alkohol, Äther und Wasser. — Beim Kochen mit Wasser entsteht 2.4.6-Trinitro-resorcin-monomethyläther. — Anwendung als Initialzündmittel und Sprengstoff: Cl.

**Methyl-[2.3.5.6-tetranitro-phenyl]-äther, 2.3.5.6-Tetranitro-anisol**  $C_7H_5O_6N_4 = (O_2N)_4C_6H \cdot O \cdot CH_3$  (S. 293). Verpufft bei 300° (CLAESSEN, D. R. P. 288655; C. 1916 I, 240). — Anwendung als Initialzündmittel und Sprengstoff: Cl.

**Äthyl-[2.3.5.6-tetranitro-phenyl]-äther, 2.3.5.6-Tetranitro-phenetol**  $C_9H_7O_6N_4 = (O_2N)_4C_6H \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 293). Anwendung als Initialzündmittel und Sprengstoff: CLAESSEN, D. R. P. 288655; C. 1916 I, 240.

**Methyl-[4-asido-phenyl]-äther, p-Asido-anisol, p-Methoxy-diazobenzolimid**  $C_7H_5ON_3 = N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 294). Reduktion mit äther. Zinnchlorür-Chlorwasserstoffsäure: DIMROTH, PFISTER, B. 43, 2763.

#### Schwefelanalogen des Phenols und seine Derivate.

**Mercaptobenzol, Thiophenol, Phenylmercaptan**  $C_6H_5S = C_6H_5 \cdot SH$  (S. 294). B. Beim Erhitzen von Cyclohexan mit Schwefel unter Druck auf 250—260° (FRIEDMANN, C. 1916 II, 485; D. R. P. 296986; C. 1917 I, 717; *Frdl.* 13, 258). Geringe Mengen Thiophenol entstehen beim Leiten von Phenol und  $H_2S$  über  $ThO_2$  und andere Oxyde bei ca. 450° (SABATIER, MAILHE, C. r. 150, 1220, 1570). Natriumthiophenolat entsteht durch Kochen von Diphenyl-disulfid mit Natrium in Xylol (LECHER, B. 48, 532). Thiophenol entsteht durch Reduktion von Diphenyldisulfid mit Glucose und wäbrig-alkoholischer Natronlauge (CLAASZ, B. 45, 2427). Durch elektrolytische Reduktion von Rhodanbenzol an einer Bleikathode in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (FICHTER, BECK, B. 44, 3637). Weitere Bildungsweisen aus Rhodanbenzol s. bei diesem, *Hptw.* S. 312. Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und  $PH_4I$  auf Benzolsulfamid bei 60—80° (E. FISCHER, B. 48, 97). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von  $S_2Cl_2$  auf Phenylmagnesiumbromid in Äther (FERRARIO, *Bl.* [4] 7, 522). Infolge der Bildung von Thiophenol beim Erhitzen von benzolsulfonsaurem Natrium (KEKULÉ, Z. 1867, 195; STENHOUSE, A. 149, 249, 251) findet sich Thiophenol gelegentlich in synthetischem Phenol (CAPELLI, G. 48 II, 107). — *Darst.* Ein mit Eis und Kochsalz gekühltes Gemisch von 7200 g zerkleinertem Eis und 2400 g Schwefelsäure (D: 1,84) versetzt man unter stetigem Rühren erst mit 600 g Benzolsulfochlorid, dann mit 1200 g 90%igem Zinkstaub; nach 1½ Stdn. entfernt man die Kältemischung, erhitzt nach dem Aufhören der nach einigen Minuten einsetzenden heftigen Reaktion unter Rückfluß auf freier Flamme, bis die Lösung klar wird (4—7 Stdn.) und destilliert mit Wasserdampf (Organic Syntheses 1 [New York 1921], S. 71).

$Kp_{745}^{\circ}$ : 168—169° (E. FISCHER, B. 48, 97);  $Kp_{30}^{\circ}$ : 77° (EISENLOHR, B. 44, 3207).  $D_4^{25}$ : 1,0739 (El.);  $D_4^{20}$ : 1,0728;  $D_4^{15}$ : 1,0491;  $D_4^{10}$ : 1,0254 (WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* 79, 716). Oberflächenspannung zwischen 16,9° (39,19) und 93,5° (30,32 dyn/cm): W., Sw.; vgl. a. MORGAN, CHAZAL, *Am. Soc.* 35, 1823.  $n_D^{25}$ : 1,5797;  $n_D^{20}$ : 1,5861;  $n_D^{15}$ : 1,6029;  $n_D^{10}$ : 1,6169 (El.). Ultraviolette Absorptionsspektrum im Dampfzustand: FOX, POPE, *Soc.* 103, 1265; in alkoh. Lösung: PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* 97, 2296; F., Po.; in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat: F., Po.

Thiophenol geht bei mehrtägigem Kochen der Lösung in Pyridin (RAFFO, ROSSI, G. 45 I, 31) oder bei der Einw. von Brom in  $CCl_4$  oder Eisessig (BOURGEOIS, ABRAHAM, R. 30, 413) in Diphenyldisulfid über. Bei 24-stdg. Behandlung mit konz. Schwefelsäure entsteht neben Thianthren Diphenylenisodisulfid (Syst. No. 2676) (HILDTICH, *Soc.* 97, 2590). Bleithiophenolat gibt mit p-Dibrom-benzol bei 225° 4-Brom-diphenylsulfid und p-Phenyl-bis-phenylsulfid (BOURGEOIS, FOUASSIN, *Bl.* [4] 9, 941; R. 30, 431). Natriumthiophenolat liefert mit 2-Brom-1-nitro-benzol in alkoh. Lösung (BOV., HUBER, *Bl.* [4] 9, 947; R. 31, 38) oder in Gegenwart von Kupferpulver bei 180—190° (MAUTNER, B. 39, 3597) 2-Nitro-diphenylsulfid und reagiert analog mit 4-Brom-1-nitro-benzol, während sich bei der Umsetzung mit 3-Brom-1-nitro-benzol neben viel Harz nur Diphenyldisulfid und geringe Mengen einer roten, bei 122,5° schmelzenden Substanz bilden (BOV., H.). Thiophenol liefert mit Cyanamid in Äther 8-Phenyl-isothioharnstoff (ARNDT, A. 396, 6). Gibt mit Gallussäure und konz. Schwefelsäure 2.3.4-Trioxo-thioxanthon  $C_6H_4 < \overset{CO}{\underset{S}{C}} > C_6H(OH)_2$  (ULLMANN, SONE, B. 44, 2147). Kondensiert sich mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäuremethylester und  $P_2O_5$  bei 100° zu 2.3-Dimethyl-thiochromon (SIMONIS, ELLAS, B. 49, 771).

$Hg(NO_3)_2 \cdot 8 \cdot C_6H_5(?)$ . B. Aus Thiophenol und  $Hg(NO_3)_2$  in Alkohol (RAY, GUHA, *Soc.* 115, 264). Nicht rein erhalten. Gelbes körniges Pulver. Verhalten gegen  $CH_3I$  und

$C_6H_5I$ : R., G. —  $Hg(S \cdot C_6H_5)_2$ . *Darst.* Man schüttelt eine Lösung von 5 g Thiophenol in 60 cm<sup>3</sup> Pyridin mit 6 g gelbem  $HgO$  (LECHER, B. 48, 1429). Ist bei gewöhnlicher Temperatur ganz schwach grünlichgelb, wird bei 125° schwach gelb und schmilzt bei 152,5—153,5° unter teilweiser Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit (L.). Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in heißem Benzol, ziemlich schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (L.). Die Lösung in Pyridin leitet den elektrischen Strom nicht (L.). Die thermische Zersetzung in Diphenyldisulfid und Quecksilber (DREHER, OTTO, A. 154, 179) ist umkehrbar; Gleichgewicht der Reaktion in Gegenwart von Benzol bei 200°: L., B. 48, 1431; vollständige Zersetzung in Diphenyldisulfid und Quecksilber erreicht man durch Erhitzen auf 210—240° unter vermindertem Druck (L.). —  $HgS_2(C_6H_5)_2$ (?). B. Aus Thiophenol und  $Hg(NO_3)_2$  in Alkohol (R., G., Soc. 115, 264). Krystalle (aus Benzol). F: 146°. Gibt mit  $CH_3I$  eine bei 111—112° schmelzende Substanz. —  $Bi(S \cdot C_6H_5)_3$ . B. Aus Thiophenol und  $BiCl_3$  in salzsaurer Lösung (VANINO, MUSSGUG, B. 50, 24). Rotgelbe Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 98—99°.

#### Funktionelle Derivate des Thiophenols.

**Methylphenylsulfid**, Thioanisol  $C_7H_8S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_3$  (S. 297). B. Aus Natriumthiophenolat und Methyljodid in absol. Alkohol (BOURGEAIS, ABRAHAM, R. 30, 413). —  $Kp_{761}$ : 195° (B., A.). — Liefert bei gewöhnlicher Temperatur mit konz. Schwefelsäure hauptsächlich Thioanisol-sulfonsäure-(4), mit rauchender Schwefelsäure von 20%  $SO_3$ -Gehalt hauptsächlich Thioanisol-disulfonsäure-(2.4) (POLLAKE, M. 35, 1450, 1456). Gibt mit Chloranil eine tiefrote, mit Chinon eine orangegelbe Lösung (PUMMERER, B. 43, 1402 Anm. 2).

**Methylphenylsulfoxyd**  $C_7H_8OS = C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_3$ . — Bromid, Methylphenylsulfid-dibromid  $C_7H_8Br_2S = C_6H_5 \cdot SBr_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methylphenylsulfid und Brom in  $CCl_4$  unterhalb 0° (BOURGEAIS, ABRAHAM, R. 30, 414). Granatrote Krystalle. Wird bei starkem Abkühlen orange. F: 87—88° (Zers.; bei raschem Erhitzen). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Eisessig und Ligroin. Sehr unbeständig; entwickelt schon unterhalb 0°  $HBr$  und geht in Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfid über.

**Methylphenylsulfon**  $C_7H_8O_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_3$  (S. 297). B. Bei der Umsetzung von Methansulfonsäurechlorid mit Benzol in Gegenwart von  $AlCl_3$  (BÖSEKEN, VAN OCKENBURG, R. 33, 321). — Gibt mit Brom bei Gegenwart von  $FeCl_3$  bei 100° Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfon; bei der Einw. von Brom in Abwesenheit eines Katalysators bildet sich kein bromiertes Sulfon; beim Erhitzen mit Brom auf 250° entstehen Brombenzol, Dibrombenzol und Methylbromid (BOURGEAIS, ABRAHAM, R. 30, 411, 424).

**Äthylphenylsulfid**, Thiophenetol  $C_8H_{10}S = C_6H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$  (S. 297). Gibt bei der elektrolytischen Oxidation in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig an Graphitanoden Benzolsulfonsäure (FICHTER, WENK, B. 45, 1382).

**Äthylphenylsulfon**  $C_8H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 297). B. Aus Äthansulfonsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid (STRECKER, B. 43, 1136; vgl. a. FERNS, LAPWORTH, Soc. 101, 284).

**Diphenylsulfid**  $C_{12}H_{10}S = (C_6H_5)_2S$  (S. 299). B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Cyclohexan mit Schwefel unter Druck auf 250—260° (FRIEDMANN, C. 1916 II, 485; D. R. P. 296986; C. 1917 I, 717; *Frdl.* 13, 258). Zur Bildung aus Benzol und  $S_2Cl_2$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  (BÖSEKEN, R. 24, 216) vgl. BÖE., WATERMAN, R. 29, 319; BÖE., KONING, R. 30, 126. Aus Diphenyldisulfid beim Erhitzen auf 280° (HINSBERG, B. 43, 1875; vgl. GRAEBE, A. 174, 189). Neben anderen Verbindungen bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit  $SO_2$  oder  $SOCl_2$  (ODDO, G. 41 I, 16) oder mit  $SCl_2$ ,  $S_2Cl_2$  oder  $SOCl_2$  (FERRARIO, Bl. [4] 7, 523, 526). — Durch wiederholtes Ausfrieren mit Aceton- $CO_2$ -Gemisch gereinigtes Diphenylsulfid krystallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt —21,5° (PASCAL, Bl. [4] 11, 1032).  $Kp_{18}$ : 159° (BÖE., W., R. 29, 320). Ultraviolette Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in alkoh. Lösung: Fox, POPE, Soc. 103, 1265, 1266. Thermische Analyse der Gemische mit Diphenyläther (Eutektikum bei —27,7° und 13°/o Diphenyläther), mit Diphenylselenid und Diphenyltellurid: Pa., Bl. [4] 11, 1033, 1036. — Gibt bei der elektrolytischen Oxidation in Eisessig + konz. Salzsäure an Platinanoden je nach den Bedingungen Diphenylsulfoxyd (FICHTER, BRAUN, B. 47, 1533) oder Diphenylsulfon (Ft., SJÖSTEDT, B. 43, 3429). Liefert in Eisessig-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol  $H_2O_2$  Diphenylsulfoxyd, mit 2 $\frac{1}{2}$  Mol  $H_2O_2$  Diphenylsulfon; in Acetonlösung wirkt  $H_2O_2$  erst bei 80—100° unter Bildung von Diphenylsulfoxyd ein (HINSBERG, B. 43, 289; vgl. BÖE., WATERMAN, R. 29, 321). Diphenylsulfid liefert mit 2 Atomen Chlor in Benzol bei Eiskühlung Diphenylsulfidichlorid (FRIES, Voeg., A. 361, 341), mit überschüssigem Chlor in Benzol ohne Kühlung 4.4'-Dichlor-diphenylsulfidichlorid (Fr., V.), in Eisessig 4.4'-Dichlor-diphenylsulfid, in 90%iger Essigsäure Diphenylsulfon (BÖE., W., R. 29, 326). Gibt mit 2 Atomen Brom in  $CCl_4$  oder Hexan bei —10° Diphenylsulfiddibromid (BOURGEAIS, ABRAHAM, R. 30, 418; Fr., V.; vgl. BÖE., W., R. 29, 322), bei 0° oder bei gewöhnlicher Temperatur 4-Brom-diphenyl-



sulfid und etwas 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid (BOU., B. 28, 2321; BOU., A.; BÖE., W.), mit 4 Atomen Brom bei 0° 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid (BOU., A.; vgl. KRAFFT, B. 7, 1164). Reaktion mit Schwefel und  $AlCl_3$ : BÖE., KONING, R. 30, 127. Diphenylsulfid gibt mit Chloranil eine tiefrote Lösung (PUMMERER, B. 43, 1402 Anm. 2).

Diphenylsulfoxyd  $C_{12}H_{10}OS = (C_6H_5)_2SO$  (S. 300). B. Aus Diphenylsulfid durch elektrolytische Oxydation in einem Gemisch aus Eisessig und konz. Salzsäure an Platin-Anoden (FICHTER, BRAUN, B. 47, 1533) oder durch Einw. von 1 Mol  $H_2O_2$  in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (HINSBERG, B. 43, 289). Aus Diphenylsulfidichlorid durch Einw. der Luftfeuchtigkeit (FRIES, VOGT, A. 381, 338). Aus Phenylmagnesiumbromid durch Einw. von Thionylchlorid (STRECKER, B. 43, 1135; GRIGNARD, ZORN, C. r. 150, 1179; vgl. a. ODDO, G. 41 I, 15) und von Schwefligsäurediäthylester (St.), in geringer Menge bei der Einw. von  $SO_2$  (O.). — F: 70° (G., Z.; FR., V.), 70—71° (Fr., Br.; St.; H.).  $Kp_{12}$ : 206—208° (korr.) (G., Z.). Löslich in konz. Salzsäure; beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in  $CCl_4$  entstehen zwei Schichten; die obere verliert an der Luft  $HCl$  und liefert das Sulfoxyd zurück (FR., V., A. 381, 339 Anm.). — Gibt bei der elektrolytischen Oxydation Diphenylsulfon, bei der elektrolytischen Reduktion Diphenylsulfid (Fr., Br., B. 47, 1533). Liefert mit 2 Mol Chlor in Eisessig im Sonnenlicht Diphenylsulfon, Benzolsulfochlorid und Chlorbenzol (BÖSEKEN, WATERMAN, R. 29, 325). Gibt mit Brom in Eisessig oder  $CCl_4$  im Licht 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid (BÖE., W., R. 29, 322; BOURGEOIS, ABRAHAM, R. 30, 423) und wenig Diphenylsulfon (BOU., A.). Durch Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig entstehen 4-Brom-diphenylsulfid und 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid (BÖE., W., R. 29, 324). — Diphenylsulfidichlorid  $C_{12}H_{10}Cl_2S = (C_6H_5)_2S_2Cl_2$ . B. Aus Diphenylsulfid und 2 Atomen Chlor in Benzol (FRIES, VOGT, A. 381, 341). Schwach gelbe Prismen. Zersetzt sich auch in trockner Luft nach kurzer Zeit unter Entwicklung von  $HCl$ . Gibt mit feuchter Luft Diphenylsulfoxyd. Macht aus  $KI$  Jod frei. — Diphenylsulfididibromid  $C_{12}H_{10}Br_2S = (C_6H_5)_2S_2Br_2$ . B. Aus Diphenylsulfid und Brom in  $CCl_4$  oder Hexan bei Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (BOU., A., R. 30, 418; F., V., A. 381, 344; vgl. BÖE., W., R. 29, 322). Rote Krystalle (BOU., A.); orange-farbene Nadeln (F., V.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin (BOU., A.). Geht schon bei —10° langsam in 4-Brom-diphenylsulfid und etwas 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid über (BOU., A.). Gibt mit Wasser nur wenig Diphenylsulfoxyd (F., V.). Wird durch  $NaHSO_3$  zu Diphenylsulfid reduziert und macht aus  $KI$  Jod frei (F., V.).

Diphenylsulfon  $C_{12}H_{10}O_2S = (C_6H_5)_2SO_2$  (S. 300). B. Geschwindigkeit der Bildung aus Benzol und Benzolsulfonsäurechlorid in Gegenwart von  $AlCl_3$  bei 30°: OLIVIER, R. 33, 250; 35, 170. Durch elektrolytische Oxydation von Diphenylsulfid (FICHTER, SJÖSTEDT, B. 43, 3429) oder Diphenylsulfoxyd (F., BRAUN, B. 47, 1533) an Platin-Anoden in mit konz. Salzsäure versetztem Eisessig. Aus Diphenylsulfid und  $2\frac{1}{2}$  Mol  $H_2O_2$  in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (HINSBERG, B. 43, 290). Durch Einw. von Chlor auf Diphenylsulfid in 90%iger Essigsäure oder auf Diphenylsulfoxyd in Eisessig (BÖSEKEN, WATERMAN, R. 29, 325). In geringer Menge bei der Einw. von Brom auf Diphenylsulfoxyd in  $CCl_4$  (BOURGEOIS, ABRAHAM, R. 30, 423). — Wird beim Erhitzen mit Brom im Einschlußrohr bis 150° nicht verändert; bei 200—280° entstehen Brombenzol, p-Dibrom-benzol, ein Tetrabrombenzol (?) (F: 171°) und  $SO_2Br_2$  (BÖE., W., R. 29, 327). —  $C_{12}H_{10}O_2S + AlCl_3$ . Kryoskopisches Verhalten in Benzol: O., R. 35, 176. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen p-Toluolsulfochlorid und Benzol in Gegenwart von  $AlCl_3$ : O., R. 35, 114. —  $C_{12}H_{10}O_2S + AlBr_3$  (O., R. 37, 93). Sehr leicht löslich in Benzol. Gibt mit 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-bromid die Verbindung  $C_{12}H_{10}O_2S + C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot AlBr_3$  [s. bei 4-Brom-benzol-sulfinsäure-(1), Syst. No. 1510].

$\beta,\gamma$ -Dioxy- $\alpha$ -phenylmercapto-propan,  $\gamma$ -Phenylmercapto-propylenglykol  $C_8H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Natriumthiophenolat und Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin (HUTCHISON, SMILES, B. 47, 806). — Blättchen (aus Benzol). F: 65—67°. Löslich in kaltem Wasser. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol und Alkohol: H., Sm. — Geht beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure in zwei isomere trimolekulare  $\beta$ -Phenylmercapto-propionaldehyde (S. 145) über.

Methoxymethyl-phenyl-sulfid  $C_8H_{10}OS = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Bis-[methoxymethyl]-disulfid und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (DE LATTE, C. 1912 II, 1192). —  $Kp_{12}$ : 108°.  $D_4^{20}$ : 1,214;  $D_4^{25}$ : 1,047.  $n_D^{20}$ : 1,5707.

Acetoxymethyl-phenyl-sulfid  $C_8H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Phenylmercaptoessigsäure durch Kochen mit  $PbO_2$  und Eisessig (PUMMERER, B. 43, 1412). Bei der Einw. von Acetanhydrid auf Phenylsulfoxydessigsäure in der Wärme (P.). —  $Kp_{12}$ : 249°;  $Kp_{15}$ : 139—140°. Mit Petroläther mischbar. — Gibt mit alkoh. Kalilauge Thiophenol.

**Formaldehyd-diphenylmercaptal, Methylen-bis-phenylsulfid**  $C_{13}H_{11}S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$  (*S.* 304). Gibt mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch Bis-phenylsulfoxyd-methan, ohne Kühlung Phenylsulfoxyd-phenylsulfon-methan (HINSBERG, *J. pr.* [2] 85, 344, 346).

**Bis-phenylsulfoxyd-methan, Methylen-bis-phenylsulfoxyd**  $C_{13}H_{11}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Formaldehyd-diphenylmercaptal und 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (HINSBERG, *J. pr.* [2] 85, 344). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 194°; zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunkts. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Wasser. Leicht löslich in konz. Salzsäure; wird durch Wasser wieder gefällt; sehr leicht löslich in alkoh. Kalilauge. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Diphenyldisulfid und Ameisensäure; Diphenyldisulfid entsteht auch beim Kochen mit Eisessig. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbbraune bis braungüne Lösung. Liefert in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid einen rotbraunen Farbstoff.

**Phenylsulfoxyd-phenylsulfon-methan**  $C_{13}H_{11}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Formaldehyd-diphenylmercaptal und 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig ohne Kühlung (HINSBERG, *J. pr.* [2] 85, 346). — Prismen (aus Eisessig). *F.*: 163° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Chloroform und Alkohol, kaum in Wasser. Leicht löslich in warmer Natronlauge, unlöslich in konz. Salzsäure. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine braunrote bis rote Färbung. Reagiert in alkal. Lösung nicht mit Benzoldiazoniumchlorid.

**$\beta$ -Phenylmercapto-propionaldehyd**  $C_9H_{10}OS = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ .

Höher-schmelzender trimolekularer  $\beta$ -Phenylmercapto-propionaldehyd  $(C_9H_{10}OS)_3$ . Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Neben dem niedriger-schmelzenden Isomeren (s. u.) beim Kochen von  $\gamma$ -Phenylmercapto-propylenglykol mit 50%iger Schwefelsäure; man trennt durch Behandlung mit Äther, in dem das höher-schmelzende Isomere schwer löslich ist (HUTCHISON, SMILES, *B.* 47, 806). — Blättchen (aus Benzol). *F.*: 163°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Benzol.

Niedriger-schmelzender trimolekularer  $\beta$ -Phenylmercapto-propionaldehyd  $(C_9H_{10}OS)_3$ . Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* s. beim höher-schmelzenden Isomeren. — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 110° (H., S.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

Beide Formen lassen sich durch Destillation oder durch Behandlung mit Mineralsäuren teilweise depolymerisieren.

**Phenyl-acetonyl-sulfon, Phenylsulfon-aceton**  $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (*S.* 307). Einw. von Chlor: TROEGER, MÜLLER, *Ar.* 252, 43.

**Dichlormethyl-phenyl-sulfon**  $C_7H_7O_2Cl_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CHCl_2$  (*S.* 309). *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäurenitril und Natriumhypochlorit in alkal. Lösung (TROEGER, KROSEBERG, *J. pr.* [2] 87, 73).

**Dithiooxalsäure-S-S-diphenylester**  $C_{14}H_{10}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot CO \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$  (*S.* 311). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* 97, 2294.

**Phenylsulfon-dichloressigsäurenitril**  $C_8H_5O_2NCl_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CCl_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäurenitril in Eisessig beim Einleiten von Chlor oder beim Eintragen von Chlorkalk (TROEGER, KROSEBERG, *J. pr.* [2] 87, 70, 74). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 57°. Leicht löslich in Eisessig und Äther, unlöslich in Wasser. — Wird durch benzolsulfinsaures Natrium zu Phenylsulfon-essigsäurenitril reduziert (T., K., *J. pr.* [2] 87, 80; T., MÜLLER, *Ar.* 252, 38).

**Phenylsulfon-dibromessigsäurenitril**  $C_8H_5O_2NBr_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CBr_2 \cdot CN$  (*S.* 311). *B.* {Aus Phenylsulfon-essigsäurenitril ... (TROEGER, LUX, *Ar.* 247, 647; vgl. T., MÜLLER, *Ar.* 252, 37). — Wird durch benzolsulfinsaures Natrium zu Phenylsulfon-essigsäurenitril reduziert (T., M.).

**Phenylsulfon - oximinoessigsäurenitril, Phenylsulfon - cyanformaldoxim**  $C_8H_5O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CN$  (*S.* 311). Einw. von Chlor auf die wäbr. Lösung des Natriumsalzes: TROEGER, KROSEBERG, *J. pr.* [2] 87, 72. —  $KC_8H_5O_2N_2S$ . Goldgelbe Blättchen (T., K., *J. pr.* [2] 87, 82).

**Dithiomalonsäure-S-S-diphenylester**  $C_{14}H_{10}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Thiophenol oder Bleithiophenolat und Malonylchlorid (PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* 97, 2289). — Nadeln. *F.*: 94–94,5°. Absorptionsspektrum in Alkohol: P., J., T., *Soc.* 97, 2294.

**Dithiobernsteinsäure-S-S-diphenylester**  $C_{16}H_{14}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Succinylchlorid und Thiophenol (PURVIS, JONES, TASKER, *Soc.* 97, 2289). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 90–90,5°. Absorptionsspektrum in Alkohol: P., J., T., *Soc.* 97, 2294.

**Thiokohlensäure-S-phenylester-amid, Thiocarbamidsäure-S-phenylester**  $C_6H_5ONS = C_6H_5 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 312). B. Aus dem Hydrochlorid des Thiokohlensäure-O-äthylester-S-phenylester-imids oder des Thiokohlensäure-O-isobutylester-S-phenylester-imids (s. u.) beim Erwärmen auf 70° bezw. 110° (KNORR, B. 49, 1738, 1740). — Blätter (aus Benzol oder Wasser). F: 96—98°.

**Thiokohlensäure-O-äthylester-S-phenylester-imid**  $C_6H_5ONS = C_6H_5 \cdot S \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus Rhodanbenzol und Äthylalkoholischer Salzsäure (KNORR, B. 49, 1738). —  $C_6H_5ONS + HCl$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 72—74° in Thiokohlensäure-S-phenylester-amid und Äthylchlorid.

**Thiokohlensäure-O-isobutylester-S-phenylester-imid**  $C_6H_5ONS = C_6H_5 \cdot S \cdot C(NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus Rhodanbenzol, Isobutylalkohol und Chlorwasserstoff bei 0° (KNORR, B. 49, 1738). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. —  $C_6H_5ONS + HCl$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 109—110° in Isobutylchlorid und Thiokohlensäure-S-phenylester-amid.

**Rhodanbenzol, Phenylrhodanid**  $C_6H_5NS = C_6H_5 \cdot S \cdot CN$  (S. 312). B. Neben Phenylmercurirhodanid bei der Einw. von Rhodan (Ergw. Bd. III/IV, S. 72) auf Quecksilberdiphenyl in Äther (SÖDERBÄCK, A. 419, 267). — Kp: 232—233° (korr.) (S.). — Gibt bei der elektrolitischen Reduktion an einer Bleikathode in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung Thiophenol (FICHTER, BECK, B. 44, 3637). Gibt mit alkoh. Salzsäure das Hydrochlorid des Thiokohlensäure-O-äthylester-S-phenylester-imids (KNORR, B. 49, 1738).

**S-Phenyl-isothioharnstoff**  $C_6H_5N_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot C(NH) \cdot NH_2$ . B. Aus Thiophenol und Cyanamid in Äther (ARNDT, A. 396, 6). — Nadeln (aus Benzol). F: 96—97° (Zers.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Liefert mit salpetriger Säure das Phenylisothioharnstoffsalz des N,N'-Dinitroso-S-phenyl-isothioharnstoffs. —  $3C_6H_5N_2S + H_2SO_4 + HNO_3$ . Nadeln. F: 206° (Zers.). Sehr leicht löslich in Salzsäure.

**N,N'-Dinitroso-S-phenyl-isothioharnstoff**  $C_6H_5O_2N_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot C(N \cdot NO) \cdot NH \cdot NO$ . B. Das Phenylisothioharnstoffsalz entsteht durch Einw. von salpetriger Säure auf S-Phenylisothioharnstoff (ARNDT, A. 396, 14). — Durch Einw. von methylalkoholischem Ammoniak oder von Thiophenol in Alkohol auf das Phenylisothioharnstoffsalz oder von Thiophenol in Alkohol auf das Kaliumsalz entsteht Tetrakis-phenylmercapto-methan (A., A. 396, 17). — Phenylisothioharnstoffsalz  $C_6H_5N_2S + C_6H_5O_2N_2S$ . Prismen (aus Methanol) (A., A. 396, 14).

**Dithiokohlensäure-S,S-diphenylester**  $C_{12}H_{10}OS_2 = (C_6H_5 \cdot S)_2CO$  (S. 312). B. Aus Natriumthiophenolat und Phosgen (PURVIS, JONES, TASKER, Soc. 97, 2288). — Nadeln (aus Alkohol). F: 43°. Absorptionsspektrum in Alkohol: P., J., T., Soc. 97, 2290.

**Trithiokohlensäurediphenylester**  $C_{12}H_{10}S_3 = (C_6H_5 \cdot S)_3CS$  (S. 313). B. Aus Natriumthiophenolat und Thiocarbonylchlorid (PURVIS, JONES, TASKER, Soc. 97, 2288). — Absorptionsspektrum in Alkohol: P., J., T.<sup>1)</sup>

Über ein als Trithiokohlensäurediphenylester aufgefaßtes flüssiges Produkt, das bei der Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Kaliumtrithiocarbonat entsteht, vgl. CASOLARI, G. 40 II, 390.

**Tetrathioorthokohlensäure-tetraphenylester, Tetrakis-phenylmercapto-methan**  $C_{24}H_{20}S_4 = (C_6H_5 \cdot S)_4C$ . B. Durch Einw. von methylalkoholischem Ammoniak oder von Thiophenol in Alkohol auf das Phenylisothioharnstoffsalz oder von Thiophenol in Alkohol auf das Kaliumsalz des N,N'-Dinitroso-S-phenyl-isothioharnstoffs (ARNDT, A. 396, 17). — Blättchen (aus Eisessig). F: 159°.

**Phenylmercapto-essigsäure, S-Phenyl-thioglykolsäure**  $C_6H_5O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 313). F: 62° (CLAASZ, B. 45, 2428). — Liefert bei der Oxydation mit Stickoxyden in äther. Lösung Phenylsulfoxyd-essigsäure (PUMMERER, B. 43, 1405). Gibt beim Kochen mit PbO<sub>2</sub> und Eisessig Acetoxymethyl-phenyl-sulfid (P., B. 43, 1412). Wird durch konz. Schwefelsäure in Glycolinlösung in 3-Oxy-thionaphthen übergeführt (BASF, D. R. P. 228914; C. 1911 I, 103; Frdl. 10, 475).

**S-Phenyl-thioglykolsäureäthylester**  $C_6H_5O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 314). B. Aus S-Phenyl-thioglykolsäure und alkoh. Salzsäure (PUMMERER, B. 43, 1407). — Kp<sub>14</sub>: 144—145° (korr.). — Liefert bei der Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig Phenylsulfoxyd-essigsäureäthylester (P., B. 43, 1410). Gibt mit Natrium in Äther eine gelbliche Natriumverbindung, die sich mit Methyljodid zu α-Phenylmercapto-propionsäureäthylester umsetzt (P., B. 43, 1408). Gibt mit Chloranil eine orangefarbene Lösung (P., B. 43, 1402 Anm. 2).

<sup>1)</sup> Der von PURVIS, JONES, TASKER angegebene Schmelzpunkt (43°) beruht wohl auf einem Irrtum; nach dem Literatur-Schlustermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] geben AUTENRIETH, HEFNER (B. 58, 2154) in Übereinstimmung mit dem Hptw. Schmelzpunkt 95° an.

**Phenylsulfoxyd-essigsäure**  $C_6H_5O_2S = C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 314). B. Durch Oxydation von S-Phenyl-thioglykolsäure mit Stickoxyden in Äther (PUMMERER, B. 43, 1405). — Bei mehrtägiger Einw. von kalter 50%iger Schwefelsäure entstehen Thiophenol und Glyoxylsäure, die sich miteinander zu Bis-phenylmercapto-essigsäure umsetzen (P., B. 43, 1401). Durch Einw. von Acetanhydrid in der Wärme entstehen Acetoxymethyl-phenyl-sulfid und  $CO_2$  (P., B. 43, 1402, 1412).

S. 314, Z. 26 v. o. statt „Glykolsäure“ lies „Glyoxylsäure“.

**Phenylsulfoxyd-essigsäureäthylester**  $C_{10}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus S-Phenyl-thioglykolsäureäthylester und  $H_2O_2$  in Eisessig (PUMMERER, B. 43, 1410). — Erstarrt bei Abkühlung mit Äther- $CO_2$ -Gemisch glasig.  $Kp_2$ : 152—154°. — Gibt beim Erhitzen auf 220—230° Thiophenol und S-Phenyl-thioglykolsäureäthylester. Wird durch konz. Salzsäure unter Bildung von Thiophenol zersetzt. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid Acetoxy-phenylmercapto-essigsäureäthylester (s. u.). Reaktion mit Natrium: P., B. 43, 1403.

**Phenylsulfon-essigsäurenitril**  $C_6H_5O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$  (S. 316). Leicht löslich in 0,1 n-Natronlauge (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 222). — Gibt mit Chlor oder Chlorkalk in Eisessig Phenylsulfon-dichloressigsäurenitril, mit überschüssigem Natriumhypochlorit in alk. Lösung Dichlormethyl-phenyl-sulfon (T., KROSEBERG, J. pr. [2] 87, 70, 73). Liefert mit Brom in Eisessig Phenylsulfon-dibromessigsäurenitril (T., LUX, Ar. 247, 647; T., MÜLLER, Ar. 252, 37). Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,1n-Natronlauge bei 100°: T., W., Ar. 253, 222.

**$\alpha$ -Phenylmercapto-propionsäure, S-Phenyl-thiomilchsäure**  $C_6H_5O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-propionsäure und Thiophenol in neutraler Lösung (PUMMERER, B. 43, 1408). — Gelbliches Öl. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in heißem Wasser und Petroläther. — Kupfersalz. Hellgrün. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Benzol mit grüner, in Pyridin mit blauer Farbe.

**$\alpha$ -Phenylmercapto-propionsäureäthylester**  $C_{11}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Phenylmercapto-essigsäureäthylester durch Umsetzung mit Natrium in Äther und Behandlung der entstehenden Natriumverbindung mit Methyljodid (PUMMERER, B. 43, 1408). Aus  $\alpha$ -Phenylmercapto-propionsäure und alkoh. Salzsäure (P.). — Scharf riechende Flüssigkeit.  $Kp_{4,5-15}$ : 139,5°. Mit Petroläther mischbar. — Durch Einw. von Natrium in Äther entsteht eine Natriumverbindung, die mit Methyljodid viel Thioanisol liefert.

**$\alpha$ -Phenylsulfoxyd-propionsäure**  $C_6H_5O_2S = C_6H_5 \cdot SO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Phenylmercapto-propionsäure und  $H_2O_2$  in Eisessig (PUMMERER, B. 43, 1409). — Prismen (aus Essigester). F: 135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Chloroform, schwer in kaltem Benzol, Äther und Petroläther. — Gibt beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure Thiophenol und Brenztraubensäure.

**$\alpha$ -Phenylsulfon-propionsäureamid**  $C_6H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Phenylsulfon-propionsäurenitril durch Erwärmen mit ca.  $\frac{1}{2}$  Mol 0,1 n-Natronlauge (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 224). — Nadeln (aus Wasser). F: 150°.

**$\alpha$ -Phenylsulfon-propionsäurenitril**  $C_6H_5O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus benzolsulfinsaurem Natrium und  $\alpha$ -Chlor-propionsäurenitril in Alkohol bei 130—140° im Einschlußrohr (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 219). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 72°. Sehr leicht löslich in Äther. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,1n-Natronlauge bei 100°: T., W., Ar. 253, 222.  $\alpha$ -Phenylsulfon-propionsäurenitril liefert mit Hydroxylamin in Alkohol bei 3-stdg. Kochen  $\alpha$ -Phenylsulfon-propionsäureamidoxim, bei 6-stdg. Kochen eine Verbindung  $C_6H_{10}O_2N_2S$  oder  $C_{10}H_{12}O_2N_2S$  (Nadeln, F: 79°) (T., W., Ar. 253, 224).

**$\alpha$ -Phenylsulfon-propionsäureamidoxim**  $C_6H_{11}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Phenylsulfon-propionsäurenitril und Hydroxylamin in Alkohol bei 3-stdg. Kochen (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 224). — Nadeln (aus Wasser). F: 147°.

**$\alpha$ -Phenylsulfon-thiopropionsäureamid**  $C_6H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Durch Einleiten von  $H_2S$  in eine Lösung von  $\alpha$ -Phenylsulfon-propionsäurenitril in alkoh. Ammoniak (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 226). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. In verd. Natronlauge unverändert löslich.

**Phenylsulfon-malonsäurediäthylester**  $C_{13}H_{16}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Benzolsulfonchlorid und Natriummalonester, neben anderen Verbindungen (JACKSON, WHITMORE, Am. Soc. 37, 1926). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Chlormalonsäurediäthylester (J., W.). —  $NaC_{12}H_{15}O_4S$ . Krystalle.

**Acetoxy-phenylmercapto-essigsäureäthylester**  $C_{13}H_{16}O_4S = C_6H_5 \cdot S \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Phenylsulfoxyd-essigsäureäthylester beim Kochen mit Acetanhydrid (PUMMERER, B. 43, 1411). —  $Kp_{12}$ : 172,5°. Mischbar mit Petroläther. — Liefert mit alkoh. Kalilauge Thiophenol. Gibt mit Chloranil eine orangefarbene Lösung (P., B. 43, 1402 Anm. 2).

**Bis-phenylmercapto-essigsäure, Bis-phenylthio-essigsäure**  $C_{14}H_{14}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)$  (*S. 319*). *B.* Bei mehrtägiger Einw. von kalter 50%iger Schwefelsäure auf Phenylsulfoxyd-essigsäure (PUMMERER, *B. 43*, 1401).

**[ $\beta$ -Amino-äthyl]-phenyl-sulfid**  $C_8H_{11}NS = C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus [ $\beta$ -Phthalimido-äthyl]-phenyl-sulfid durch Auflösen in Kalilauge und Kochen des erhaltenen Phthalamidsäure-Derivats mit 10%iger Salzsäure (GABRIEL, COLMAN, *B. 44*, 3632). —  $C_8H_{11}NS + HCl$ . Blättchen (aus Aceton). Sintert bei 110—120°, schmilzt bei 160—161°. Physiologische Wirkung: *G., C., B. 44*, 3636.

**[ $\beta$ -Amino-äthyl]-phenyl-sulfon**  $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus [ $\beta$ -Phthalimido-äthyl]-phenyl-sulfon durch Auflösen in warmer Kalilauge und Erhitzen des erhaltenen Phthalamidsäure-Derivats mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 140° im Einschlußrohr (GABRIEL, COLMAN, *B. 44*, 3631). —  $C_8H_{11}O_2NS + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). *F:* 155—155,5°. Physiologische Wirkung: *G., C., B. 44*, 3636.

**[ $\gamma$ -Amino-propyl]-phenyl-sulfon**  $C_8H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Analog [ $\beta$ -Amino-äthyl]-phenyl-sulfon (GABRIEL, COLMAN, *B. 44*, 3631). — Öl. Unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. Mischbar mit Wasser. —  $C_8H_{13}O_2NS + HCl$ . Plättchen. *F:* 222°. Physiologische Wirkung: *G., C., B. 44*, 3636.

**Diphenyldisulfid**  $C_{12}H_{10}S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$  (*S. 323*). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von  $S_2Cl_2$  auf Benzol bei Gegenwart von  $AlCl_3$  (BÖSEKEN, KONING, *R. 30*, 124). Aus Thiophenol bei mehrtägigem Kochen mit Pyridin (RAFFO, ROSSI, *G. 451*, 31). In theoretischer Ausbeute bei der Einw. von Brom in  $CCl_4$  oder Eisessig auf Thiophenol (BOURGEOIS, ABRAHAM, *R. 30*, 413). Durch Erhitzen von Quecksilberthiophenolat auf 210—240° unter vermindertem Druck (LECHER, *B. 43*, 1432). Neben anderen Verbindungen bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit  $S_2Cl_2$  (STRECKER, *B. 43*, 1134; FERRARIO, *Bl. 4* 7, 522). — *F:* 60—62° (LECHER, *B. 43*, 525). Zeigt im Schmelzfluß und in Lösung gelbe Farbe, die mit steigender Temperatur zunimmt und bei Abkühlung wieder zurückgeht (*L.*). Absorptionsspektrum in Alkohol: FOX, POPE, *Soc. 103*, 1264; in Äthylbenzoat: *L., B. 43*, 530. Für Lösungen in Benzol und Xylol bei Zimmertemperatur bezw. Siedetemperatur gilt das BEERSCHE Gesetz (*L.*). — Bei 1-stdg. Erhitzen von Diphenyldisulfid auf 280° im Einschlußrohr entstehen äquimolekulare Mengen Diphenylsulfid und Diphenyltrisulfid (HINSBERG, *B. 43*, 1875; vgl. GRAEBE, *A. 174*, 189). Diphenyldisulfid wird bei der Elektrolyse in wasserfreien Lösungsmitteln an einer Graphitanode nicht verändert, in Eisessig + konz. Salzsäure an einer Platinanode zu Benzolsulfonsäure oxydiert (FICHTER, WENK, *B. 45*, 1383). Gibt mit konz. Salpetersäure eine Dinitrobenzolsulfonsäure (BÖSEKEN, KONING, *R. 30*, 123). Wird in alkal. Lösung durch Glucose zu Thiophenol reduziert (CLAASZ, *B. 45*, 2427). Gibt mit Brom ohne Lösungsmittel 4,4'-Dibrom-diphenyldisulfid (BOURGEOIS, ABRAHAM, *R. 30*, 422). Liefert mit Natrium in siedendem Xylol Natriumthiophenolat (LECHER, *B. 43*, 531). Zersetzung durch  $AlCl_3$ : BÖE., *K., R. 30*, 126.

**Diphenyldisulfoxyd**  $C_{12}H_{10}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_5$  (*S. 324*)<sup>1)</sup>. Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig Diphenyldisulfid (FRIES, SCHÜRMANN, *B. 47*, 1202). Liefert mit konz. Schwefelsäure die Monosulfoxyde des Thianthrens (*Syst. No. 2676*) und des Diphenylenisodisulfids (*Syst. No. 2676*) (HILDITCH, *Soc. 99*, 1095). Durch Einw. von Phenetol in konz. Schwefelsäure entstehen die Sulfate des Bis-äthoxyphenyl-phenylmercaptophenyl-sulfoniumhydroxyds ( $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2S(OH) \cdot C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$  (*Syst. No. 555a*) und des Sulfoniumhydroxyds der nebenstehenden Formel (s. bei Thianthren) (*H.*).



**Diphenyltrisulfid**  $C_{12}H_{10}S_3 = C_6H_5 \cdot S_2 \cdot C_6H_5$  (*S. 325*). *B.* Neben Diphenylsulfid beim Erhitzen von Diphenyldisulfid auf 280° im Einschlußrohr (HINSBERG, *B. 43*, 1875).

#### Substitutionsprodukte des Thiophenols.

**[3-Chlor-phenylsulfoxyd]-essigsäure**  $C_8H_7O_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus *S*-[2-Chlor-phenyl]-thioglykolsäure und Natriumhypochlorit bei 0—5° (KALLE & Co., D. R. P. 208343; *C. 1909 I*, 1289; *Frü. 9*, 580; Höchster Farb., D. R. P. 221261; *C. 1910 I*, 1660; *Frü. 10*, 467). — Nadeln. Löslich in heißem Wasser und in kaltem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure bei vorsichtigem Erwärmen mit blauvioletter Farbe.

<sup>1)</sup> Durch Arbeiten nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] (SMILES, GIBSON, *Soc. 125*, 176; MILLER, SM., *Soc. 127*, 224; G., M., SM., *Soc. 127*, 1821; BROOKER, SM., *Soc. 128*, 1728) ist für Disulfoxyde die Formel  $R \cdot SO_2 \cdot S \cdot R$  bewiesen worden (vgl. a. GUTMANN, *B. 47*, 685; FRIES, SCHÜRMANN, *B. 47*, 1197).

**4-Chlor-thiophenol, 4-Chlor-phenylmercaptan**  $C_6H_4Cl \cdot SH = C_6H_4Cl \cdot SH$  (S. 326). Durch Umsetzung mit  $Hg(NO_3)_2$  entsteht ein Salz, das mit  $CH_3I$  eine Verbindung vom Schmelzpunkt  $129^\circ$ , mit  $C_2H_5I$  eine Verbindung vom Schmelzpunkt  $64^\circ$  liefert (RAY, GUHA, Soc. 115, 1154).

**4,4'-Dichlor-diphenylsulfid**  $C_{12}H_8Cl_2S = (C_6H_4Cl)_2S$  (S. 327). B. Bei der Einw. von  $S_2Cl_2$  auf Chlorbenzol in Gegenwart von  $AlCl_3$  (BÖESEKEN, KONING, R. 30, 128; FRIES, VOGT, A. 381, 329). Aus Diphenylsulfid und Chlor in Eisessig (BÖE., WATERMAN, R. 29, 326). — F:  $93^\circ$  (BÖE., W.),  $98^\circ$  (F., V., A. 381, 342). Schwer löslich in konz. Schwefelsäure; die Lösung wird beim Erwärmen schwach violett (F., V.).

**4,4'-Dichlor-diphenylsulfoxyd**  $C_{12}H_8OCl_2S = (C_6H_4Cl)_2SO$ . B. Aus 4,4'-Dichlor-diphenylsulfid durch Einw. von  $H_2O_2$  in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (BÖESEKEN, KONING, R. 30, 130) oder von Salpetersäure (D: 1,4) bei Siedetemperatur (FRIES, VOGT, A. 381, 343). Aus 4,4'-Dichlor-diphenylsulfidichlorid und Wasser bei Gegenwart von etwas Chloroform (F., V.). — Krystalle (aus Benzin). F:  $143^\circ$  (F., V.),  $139^\circ$  (B., K.). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, Eisessig und Alkohol, schwer in Benzin; löslich in Salzsäure und in konz. Schwefelsäure (F., V.). Wird durch Bromwasserstoff zu 4,4'-Dichlor-diphenylsulfid reduziert (F., V.). — 4,4'-Dichlor-diphenylsulfidichlorid  $C_{12}H_8Cl_4S = (C_6H_4Cl)_2S_2Cl_2$ . B. Aus Diphenylsulfid oder 4,4'-Dichlor-diphenylsulfid und Chlor in Benzol (F., V., A. 381, 342). Gelbe Prismen. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol und Benzin. Zersetzt sich bei ca.  $95^\circ$  unter Abspaltung von Chlor. Gibt mit Wasser 4,4'-Dichlor-diphenylsulfoxyd.

**4-Chlor-diphenylsulfon**  $C_{11}H_9O_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . Vgl. a. x-Chlor-diphenylsulfon, S. 150. B. Kinetik der Bildung aus 4-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid und Benzol bei Gegenwart von  $AlCl_3$ : OLIVIER, R. 33, 247; 35, 116. — Kryoskopisches Verhalten in Benzol bei Gegenwart von  $AlCl_3$ : O., R. 35, 176.

**4,4'-Dichlor-diphenylsulfon**  $C_{12}H_8O_2Cl_2S = (C_6H_4Cl)_2SO_2$  (S. 327). B. Aus 4,4'-Dichlor-diphenylsulfid bei der Einw. von überschüssigem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (BÖESEKEN, R. 30, 141). Zur Bildung aus p-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid, Chlorbenzol und  $AlCl_3$  vgl. B., R. 30, 138. — F:  $148^\circ$ . — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf  $250-275^\circ$  p-Dichlor-benzol (B., R. 30, 141).

**[4-Chlor-phenyl]-acetonyl-sulfon, [4-Chlor-phenylsulfon]-aceton**  $C_9H_7O_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Chloraceton und p-chlor-benzolsulfonsäurem Natrium in Alkohol auf dem Wasserbade (TROEGER, MÜLLER, Ar. 252, 39). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F:  $82,5-83^\circ$ . — Gibt in essigsaurer Lösung mit Chlorkalk oder Brom auch bei Anwendung der für die Bildung von Mono- oder Dihalogenderivaten berechneten Mengen  $\alpha'\alpha'\alpha'$ -Trichlor- bzw.  $\alpha'\alpha'\alpha'$ -Tribrom- $\alpha$ -[4-chlor-phenylsulfon]-aceton.

**Oxim**  $C_9H_9O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $163-164^\circ$  (T., M., Ar. 252, 39).

**Semicarbazon**  $C_{10}H_{11}O_2N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Wasser). F:  $205,5^\circ$  (T., M., Ar. 252, 40).

$\alpha'\alpha'\alpha'$ -Trichlor- $\alpha$ -[4-chlor-phenylsulfon]-aceton  $C_9H_5O_2Cl_3S = C_6H_3Cl_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CCl_3$ . B. Aus [4-Chlor-phenylsulfon]-aceton und Chlorkalk in Eisessig (TROEGER, MÜLLER, Ar. 252, 42). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $119,5^\circ$ .

$\alpha'\alpha'\alpha'$ -Tribrom- $\alpha$ -[4-chlor-phenylsulfon]-aceton  $C_9H_5O_2ClBr_3S = C_6H_3ClBr_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CBr_3$ . B. Aus [4-Chlor-phenylsulfon]-aceton und Brom in  $50\%$ iger Essigsäure (TROEGER, MÜLLER, Ar. 252, 41). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $125,5^\circ$ .

**Tris-[4-chlor-phenylmercapto]-methan, Trithioorthoameisensäure-tris-[4-chlor-phenyl]-ester**  $C_{12}H_8Cl_3S_3 = (C_6H_4Cl)_3CH$ . B. Aus Chloroform und 4-Chlor-thiophenol in alkal. Lösung (ARNDT, A. 396, 18). — Blättchen (aus Eisessig). F:  $111-112^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

**[4-Chlor-phenylsulfon]-dichloressigsäurenitril**  $C_8H_6O_2NCl_2S = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CCl_2 \cdot CN$ . B. Aus [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäurenitril und Chlorkalk in Eisessig (TROEGER, KROENBERG, J. pr. [2] 87, 74). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $96-97^\circ$ . — Wird durch benzolsulfinsaures Natrium zu [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäurenitril reduziert.

**S-[4-Chlor-phenyl]-isothioharnstoff**  $C_7H_7N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot S \cdot C(NH) \cdot NH_2$ . B. Aus 4-Chlor-thiophenol und Cyanamid (ARNDT, A. 396, 7). — Sehr wenig löslich in heißem Benzol. — Gibt mit salpetriger Säure das S-[4-Chlor-phenyl]-isothioharnstoffsalz des N,N'-Dinitroso-S-[4-chlor-phenyl]-isothioharnstoffs. —  $3C_7H_7N_2ClS + H_2SO_4 + HNO_3$ . F:  $222^\circ$  (Zers.).

**N,N'-Dinitroso-S-[4-chlor-phenyl]-isothioharnstoff**  $C_7H_7O_2N_4ClS = C_6H_4Cl \cdot S \cdot C(N \cdot NO) \cdot NH \cdot NO$ . S-[4-Chlor-phenyl]-isothioharnstoffsals  $C_7H_7N_2ClS + C_6H_5O_2N_4ClS$ . B. Aus S-[4-Chlor-phenyl]-isothioharnstoff und salpetriger Säure (ARNDT, A. 396, 14). Prismen (aus Methanol).

**Tetrathioorthokohlensäure-phenylester-tris-[4-chlor-phenylester]**  $C_{26}H_{11}Cl_3S_4 = (C_6H_4Cl \cdot S)_3C \cdot S \cdot C_6H_4$ . B. Aus dem Kaliumsalz des N.N'-Dinitroso-S-phenyl-isothioharnstoffs und 4-Chlor-thiophenol in Methanol (ARNDT, A. 396, 18). — Blättchen (aus Chloroform + Methanol). Erweicht bei 180°. F: ca. 181°. — Geht in siedendem Eisessig, schwieriger in siedendem Toluol oder Xylol, in Tetrakis-[4-chlor-phenylmercapto]-methan über.

**Tetrathioorthokohlensäure-tetrakis-[4-chlor-phenylester]**, **Tetrakis-[4-chlor-phenylmercapto]-methan**  $C_{26}H_{11}Cl_4S_4 = (C_6H_4Cl \cdot S)_4C$ . B. Aus dem S-[4-Chlor-phenyl]-isothioharnstoffsalt des N.N'-Dinitroso-S-[4-chlor-phenyl]-isothioharnstoffs durch Einw. von methylalkoholischem Ammoniak oder von 4-Chlor-thiophenol in Alkohol (ARNDT, A. 396, 17). Aus Tetrathioorthokohlensäure-phenylester-tris-[4-chlor-phenylester] durch Kochen mit Eisessig (A., A. 396, 20). — Blättchen (aus Toluol). F: 212—213°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in heißem Eisessig, schwer in Chloroform.

**[4-Chlor-phenylmercapto]-essigsäure**, **S-[4-Chlor-phenyl]-thioglykolsäure**  $C_7H_5O_2ClS = C_6H_4Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 328). F: 107° (BASF, D. R. P. 224567; C. 1910 II, 607; *Frdl.* 10, 474). — Gibt beim Erwärmen mit  $P_2O_5$  auf 100—150° 5-Chlor-3-oxy-thionaphthen (2)]-indigo (KALLE & Co., D. R. P. 241 910, 243 087; C. 1912 I, 182, 455; *Frdl.* 10, 502, 504).

**$\alpha$ -[4-Chlor-phenylsulfon]-propionsäureamid**  $C_9H_{10}O_2NCIS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -[4-Chlor-phenylsulfon]-propionsäurenitril durch Erwärmen mit verd. Natronlauge (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 229). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 190°.

**$\alpha$ -[4-Chlor-phenylsulfon]-propionsäurenitril**  $C_9H_9O_2NCIS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus  $\alpha$ -Chlor-propionitril und p-chlor-benzolsulfinsäurem Natrium in Alkohol bei 130° im Einschlußrohr (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 228). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 101—102°. Fast unlöslich in Wasser, schwer in kalter verdünnter Natronlauge.

**$\alpha$ -[4-Chlor-phenylsulfon]-propionsäureamidoxim**  $C_9H_{11}O_2N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -[4-Chlor-phenylsulfon]-propionsäurenitril und Hydroxylamin in siedendem Alkohol (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 229). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141°.

**$\alpha$ -[4-Chlor-phenylsulfon]-thiopropionsäureamid**  $C_9H_{10}O_2NCIS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Durch Einleiten von  $H_2S$  in eine Lösung von  $\alpha$ -[4-Chlor-phenylsulfon]-propionsäurenitril in alkoh. Ammoniak (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 229). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140—141°. In kalter verdünnter Natronlauge unverändert löslich.

**4,4'-Dichlor-diphenyldisulfid**  $C_{12}H_8Cl_2S_2 = C_6H_4Cl \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4Cl$  (S. 330). B. Entsteht anscheinend bei der Einw. von  $S_2Cl_2$  auf Chlorbenzol in Gegenwart von  $AlCl_3$ , neben 4,4'-Dichlor-diphenylsulfid (BÖSEKEN, KONIG, R. 30, 128). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1).

**$\alpha$ -Chlor-diphenylsulfon**  $C_9H_7O_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  (S. 330). Geschwindigkeit der Bildung aus Chlorbenzol und Benzolsulfonsäurechlorid in Gegenwart von  $AlCl_3$ : OLIVIER, R. 35, 171. Kryoskopisches Verhalten in Benzol bei Gegenwart von  $AlCl_3$ : O., R. 35, 176.

**[2,4-Dichlor-phenylmercapto]-essigsäure**, **S-[2,4-Dichlor-phenyl]-thioglykolsäure**  $C_7H_3O_2Cl_2S = C_6H_2Cl_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man setzt diazotiertes 2,4-Dichlor-anilin mit Kaliumxanthogenat um, verseift den Xanthogensäureester mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge und kondensiert das so erhaltene Mercaptan mit Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 241 839; C. 1912 I, 182; *Frdl.* 10, 494). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Bis-[5,7-dichlor-thionaphthen-(2)]-indigo.

**[3,4-Dichlor-phenylmercapto]-essigsäure**, **S-[3,4-Dichlor-phenyl]-thioglykolsäure**  $C_7H_3O_2Cl_2S = C_6H_2Cl_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man setzt diazotiertes 3,4-Dichlor-anilin mit Kaliumxanthogenat um, verseift den Xanthogensäureester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und kondensiert das erhaltene Mercaptan mit Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 245 633; C. 1912 I, 1525; *Frdl.* 10, 499). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Bis-[5,6-dichlor-thionaphthen-(2)]-indigo.

**4-Brom-thiophenol**, **4-Brom-phenylmercaptan**  $C_6H_4BrS = C_6H_4Br \cdot SH$  (S. 330). B. Aus 4,4'-Dibrom-diphenyldisulfid durch Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (BOURGEOIS, ABRAHAM, R. 30, 422). — F: 75°. — Gibt mit Brom in  $CCl_4$  4,4'-Dibrom-diphenyldisulfid.



**Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfid**, p-Brom-thioanisol  $C_6H_4Br \cdot S \cdot CH_3$  (*S. 330*). *B.* Bei der Zersetzung von Methylphenylsulfidibromid (BOURGEAIS, ABRAHAM, *R. 30*, 415). Aus dem Natriumsalz des 4-Brom-thiophenols und  $CH_3I$  in Alkohol (*B. A., R. 30*, 417). Aus Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid durch Diazotieren und Behandeln mit CuBr-Lösung (GATTERMANN, *A. 393*, 232). — Durchdringend, aber nicht unangenehm riechende Blättchen (aus Alkohol). *F:* 38° (*G.*), 37—37,5° (*B., A.*). Leicht löslich in Äther und  $CCl_4$  (*B., A.*).

**Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfon**  $C_6H_4Br \cdot SO_3 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyl-[4-brom-phenyl]-sulfid und  $KMnO_4$  in essigsaurer Lösung (BOURGEAIS, ABRAHAM, *R. 30*, 416). Aus Methylphenylsulfon und Brom in Gegenwart von  $FeCl_3$  bei 100° (*B., A., R. 30*, 425). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* 102,5—103°. — Gibt mit  $PCl_5$  bei 200—210° 4-Chlor-1-brom-benzol.

**4-Brom-diphenylsulfid**  $C_{12}H_9BrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot C_6H_5$  (*S. 330*). *B.* Zur Bildung durch Bromierung von Diphenylsulfid vgl. BÖSEKEN, WATERMAN, *R. 29*, 321; BOURGEAIS, ABRAHAM, *R. 30*, 419. Bei der Zersetzung von Diphenylsulfidibromid (BOU., *A.*). Neben 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig auf Diphenylsulfoxyd (BÖE., *W., R. 29*, 324). Aus p-Dibrom-benzol und Bleithiophenolat bei 225° im Autoklaven (BOU., FOUASSIN, *Bl. [4]* 9, 941; *R. 30*, 431). — Krystalle (aus Petroläther). *F:* 24,5° (BÖE., *W.*), 25,7° (BOU., *A.*).  $Kp_{14}$ : 187,5° (BOU., *A.*);  $K_{18}$ : 196°;  $Kp_{24}$ : 206° (BÖE., *W.*). — Gibt mit Bleithiophenolat bei 225° p-Phenyl-bis-phenylsulfid (BOU., *F.*).

**4,4'-Dibrom-diphenylsulfid**  $C_{12}H_8Br_2S = (C_6H_4Br)_2S$  (*S. 331*). *B.* Aus Diphenylsulfid und Brom in Eisessig (BÖSEKEN, WATERMAN, *R. 29*, 321) oder  $CCl_4$  (BOURGEAIS, ABRAHAM, *R. 30*, 420). Aus Diphenylsulfoxyd durch Einw. von Brom oder Bromwasserstoffsäure (BÖE., *W.*; BOU., *A., R. 30*, 423). — *F:* 112,8° (BOU., *A.*), 112—113° (BÖE., *W.*), 117° (FRIES, VOGT, *A. 361*, 346).  $Kp_{30}$ : 243°;  $Kp_{40}$ : 268,5° (BOU., *A.*). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther, Chloroform und  $CCl_4$  (BOU., *A.*).

**4,4'-Dibrom-diphenylsulfoxyd**  $C_{12}H_8OBr_2S = (C_6H_4Br)_2SO$ . *B.* Aus Brombenzol und  $SOCl_2$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  (BÖSEKEN, WATERMAN, *R. 29*, 323). Aus 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid durch Kochen mit Salpetersäure (*D: 1,4*) (FRIES, VOGT, *A. 361*, 346). Aus 4,4'-Dibrom-diphenylsulfidichlorid und Wasser (*F., V.*). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* 152° (*F., V.*), 153° (*B., W.*). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Benzin (*F., V.*). Löslich in konz. Salzsäure; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach violett (*F., V.*). — Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid (*F., V.*). — 4,4'-Dibrom-diphenylsulfidichlorid  $C_{12}H_7Cl_2Br_2S = (C_6H_4Br)_2S \cdot Cl_2$ . *B.* Aus 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid und Chlor in Benzol (*F., V., A. 361*, 346). Gelbe Krystalle. Gibt mit Wasser 4,4'-Dibrom-diphenylsulfoxyd. — 4,4'-Dibrom-diphenylsulfidibromid  $C_{12}H_7Br_4S = (C_6H_4Br)_2S \cdot Br_2$ . *B.* Aus 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid und Brom in Petroläther (*F., V., A. 361*, 346). Dunkelrote Blätter. Nur in Gegenwart von freiem Brom beständig. Gibt mit überschüssigem Brom 4,4'-Dibrom-diphenylsulfidtetra-bromid (*s. u.*).

**4-Brom-diphenylsulfon**  $C_{12}H_9BrSO_3 = C_6H_4Br \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus p-Brom-benzol-sulfonsäurechlorid und Benzol bei Gegenwart von  $AlCl_3$  (BÖSEKEN, *R. 30*, 139; OLIVIER, *R. 33*, 115); Geschwindigkeit dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen: *O., R. 33*, 130, 152; *C. 1914 I*, 2166. — Tafeln (aus Alkohol). *F:* 108—108,5° (kor.) (*O., R. 33*, 116), 105,5° (BÖE.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol bei Gegenwart von  $AlCl_3$ : *O., R. 35*, 176. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 250° Brombenzol (BÖE., *R. 30*, 141).

**4'-Chlor-4-brom-diphenylsulfon**  $C_{12}H_8O_2ClBrS = C_6H_4Br \cdot SO_3 \cdot C_6H_4Cl$ . *B.* Aus p-Brom-benzol-sulfonsäurechlorid und Chlorbenzol in Gegenwart von  $AlCl_3$  (BÖSEKEN, *R. 30*, 139); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 30°: OLIVIER, *R. 33*, 162. — *F:* 157° (*B.*). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 250—270° 4-Chlor-1-brom-benzol und etwas 1,4-Dibrom-benzol (*B., R. 30*, 141).

**4,4'-Dibrom-diphenylsulfon**  $C_{12}H_8O_2Br_2S = (C_6H_4Br)_2SO_3$  (*S. 331*). *B.* Aus p-Brom-benzol-sulfonsäurechlorid und Brombenzol in Gegenwart von  $AlCl_3$  (BÖSEKEN, WATERMAN, *R. 29*, 324; BÖE., *R. 30*, 139); Geschwindigkeit dieser Reaktion: OLIVIER, *R. 33*, 163. Durch Oxydation von 4,4'-Dibrom-diphenylsulfid mit  $KMnO_4$  in essigsaurer Lösung (BOURGEAIS, ABRAHAM, *R. 30*, 421). Durch Oxydation von 4,4'-Dibrom-diphenylsulfoxyd mit Wasserstoff-peroxyd in Eisessig (BÖE., *W.*). — *F:* 172° (BÖE.; BOU., *A.*). — Gibt mit  $PCl_5$  bei 200—210° 4-Chlor-1-brom-benzol (BOU., *A.*). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 250—275° entsteht p-Dibrom-benzol (BÖE.). — 4,4'-Dibrom-diphenylsulfidtetra-bromid  $C_{12}H_7Br_4S = (C_6H_4Br)_2S \cdot Br_2$ . *B.* Aus 4,4'-Dibrom-diphenylsulfidibromid und überschüssigem Brom in Petroläther (FRIES, VOGT, *A. 361*, 345). Bräunlichrote, bronzeglänzende Krystalle. Nur bei Gegenwart von freiem Brom beständig.

**[4-Brom-phenylsulfon]-dichloressigsäurenitril**  $C_6H_4O_2NCl_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_3 \cdot CCl_2 \cdot CN$ . *B.* Aus [4-Brom-phenylsulfon]-essigsäurenitril und Chlorkalk in Eisessig (TROEGER, KROSENBERG, *J. pr. [2]* 87, 75). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 105—106°.



$\alpha$  - [4 - Brom - phenylsulfon] - propionsäureamid  $C_9H_{10}O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$  - [4 - Brom - phenylsulfon] - propionsäurenitril durch Einw. von verd. Natronlauge (TROEGER, WUNDERLICH, *Ar.* 253, 230). — Schuppen (aus Wasser). F: 196,5°.

$\alpha$  - [4 - Brom - phenylsulfon] - propionsäurenitril  $C_9H_9O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus  $\alpha$  - Chlor - propionitril und p - brom - benzolsulfonsäurem Natrium (TROEGER, WUNDERLICH, *Ar.* 253, 230). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 98°. Schwer löslich in Wasser und kalter verdünnter Natronlauge.

$\alpha$  - [4 - Brom - phenylsulfon] - propionsäureamidoxim  $C_9H_{11}O_3N_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$  - [4 - Brom - phenylsulfon] - propionsäurenitril und Hydroxylamin (TROEGER, WUNDERLICH, *Ar.* 253, 230). — Nadeln mit  $\frac{1}{2} H_2O$  (aus verd. Alkohol). F: 145°. Wird bei 105° wasserfrei.

$\alpha$  - [4 - Brom - phenylsulfon] - thiopropionsäureamid  $C_9H_{10}O_2NBrS_2 = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$  - [4 - Brom - phenylsulfon] - propionsäurenitril und  $H_2S$  in alkoh. Ammoniak (TROEGER, WUNDERLICH, *Ar.* 253, 231). — Gelbliche, prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°.

Optisch aktive  $\beta$  - [4 - Brom - phenylmercapto] -  $\alpha$  - acetamino - propionsäure, p - Brom - phenylmercaptursäure  $C_{11}H_{12}O_3NBrS = C_6H_4Br \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (*S.* 333). 1 g löst sich in 2000 g warmem Wasser (SAXL, *C.* 1913 II, 166). — Bactericide Wirkung: S.

4,4' - Dibrom - diphenyldisulfid  $C_{12}H_8Br_2S_2 = C_6H_4Br \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4Br$  (*S.* 334). B. Aus Diphenyldisulfid und 2 Mol unverdünntem Brom (BOURGOIS, ABRAHAM, *R.* 30, 421). Aus 4 - Brom - thiophenol und  $\frac{1}{2}$  Mol Brom in  $CCl_4$  (B., A.). — Gibt mit Zinkstaub und konz. Salzsäure 4 - Brom - thiophenol.

4,4' - Dibrom - diphenyldisulfoxyd  $C_{12}H_8O_2Br_2S_2 = C_6H_4Br \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4Br$ . B. Entsteht neben p - Brom - benzolsulfonsäure aus p - Brom - benzolsulfinsäure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (OLIVIER, *R.* 33, 105) oder durch Einw. von Wasser (KÖNIG, *H.* 16, 546) bei 120—130° im Einschlußrohr (KNOEVENAGEL, POLACK, *B.* 41, 3328) oder aus dem Anhydrid der p - Brom - benzolsulfinsäure durch längeres Aufbewahren (KN., P.). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 160,5° (korr.) (O.), 155,5° (KN., P.). Schwer löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Chloroform (O.). — Wird durch Kalilauge zersetzt (O.).

Methyl - [2 - jod - phenyl] - sulfid, o - Jod - thioanisol  $C_7H_7IS = C_6H_4I \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl - [2 - amino - phenyl] - sulfid durch Diazotieren und Behandeln mit KI (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1247). — Hellgelbes Öl von schwachem, eigenartigem Geruch.  $Kp_{20}$ : 173°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf flüchtig.

Methyl - [2 - jod - phenyl] - sulfon  $C_7H_7OIS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl - [2 - jod - phenyl] - sulfid durch Erwärmen mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1247). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol.

Methyl - [3 - jod - phenyl] - sulfid, m - Jod - thioanisol  $C_7H_7IS = C_6H_4I \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl - [3 - amino - phenyl] - sulfid durch Diazotieren und Behandeln mit KI (ZINCKE, MÜLLER, *B.* 46, 783). — Fast farbloses Öl von schwachem, eigenartigem Geruch.  $Kp_{16}$ : 157°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf flüchtig.

4 - Jod - thiophenol, 4 - Jod - phenylmercaptan  $C_6H_4IS = C_6H_4I \cdot SH$  (*S.* 335). Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 85° (ZINCKE, JÖRG, *B.* 43, 3450). Kaum löslich in Wasser.

Methyl - [4 - jod - phenyl] - sulfid, p - Jod - thioanisol  $C_7H_7IS = C_6H_4I \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus diazotiertem Methyl - [4 - amino - phenyl] - sulfid und KI (ZINCKE, JÖRG, *B.* 43, 3448; GATTERMANN, *A.* 393, 232). — Blättchen (aus Methanol). F: 38° (Z., J.), 45° (G.). Unlöslich in Wasser (Z., J.). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,5) Methyl - [4 - jod - phenyl] - sulfoxyd (Z., J.). Liefert mit Chlor in Chloroform bei 10—12 - stdg. Einw. 4 - [Trichlormethylmercapto] - phenyljodidchlorid, bei längerer Einw. p - Jod - benzolsulfonsäurechlorid (Z., J.). Gibt mit Brom in Chloroform Methyl - [4 - jod - phenyl] - sulfiddibromid (Z., J.).

Methyl - [4 - jod - phenyl] - sulfoxyd  $C_7H_7OIS = C_6H_4I \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl - [4 - jod - phenyl] - sulfid und Salpetersäure (D: 1,5) (ZINCKE, JÖRG, *B.* 43, 3448). Durch Einw. von Wasser auf Methyl - [4 - jod - phenyl] - sulfiddibromid (Z., J.). — Nadeln (aus Benzin). F: 112°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, ziemlich in heißem Wasser. — Methyl - [4 - jod - phenyl] - sulfiddibromid  $C_7H_6Br_2IS = C_6H_4I \cdot SBr_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl - [4 - jod - phenyl] - sulfid und Brom in Chloroform (Z., J.). Aus dem Sulfoxyd und HBr in Chloroform (Z., J.). Dunkelrote Nadeln (aus Chloroform). Gibt mit Wasser das Sulfoxyd.

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 148 Anm.

**Äthyl-[4-jod-phenyl]-sulfid**, p-Jod-thiophenetol  $C_6H_4IS = C_6H_4I \cdot S \cdot C_2H_5$  (S. 335). B. {Aus diazotiertem Äthyl-[4-amino-phenyl]-sulfid ... (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* 89, 278); GATTERMANN, A. 393, 233; WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] 85, 189). — Gibt mit Chlor in Chloroform ein unbeständiges Jodidchlorid, das sich unter Bildung von p-Jod-benzol-sulfonsäurechlorid zersetzt (W., K.).

**Äthyl-[4-jod-phenyl]-sulfon**  $C_6H_4O_2IS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus p-Jod-thiophenetol und  $CrO_3$  in Eisessig (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] 85, 192). — F: 83°.

**Äthyl-[4-jodoso-phenyl]-sulfon**  $C_6H_4O_2IS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IO$  und Salze vom Typus  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IAc$ . B. Man läßt auf Äthyl-[4-jod-phenyl]-sulfon in Chloroform Chlor einwirken und behandelt das entstandene 4-Äthylsulfon-phenyljodidchlorid mit Sodalösung (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] 85, 193). — Zersetzt sich bei 235°. — 4-Äthyl-sulfon-phenyljodidchlorid  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot ICl_2$ . Grünlichgelb, kristallinisch. Zersetzt sich bei 118°. Gibt beim Aufbewahren Chlor ab. — Acetat  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot I(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Nadeln. F: 167—170°.

**Äthyl-[4-jodo-phenyl]-sulfon**  $C_6H_4O_2IS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IO_2$ . B. Aus 4-Äthyl-sulfon-phenyljodidchlorid durch Einw. von unterchloriger Säure (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] 85, 193). — Oktaeder (aus Eisessig oder Wasser). Explodiert bei 220°.

**4-Jod-diphenylsulfid**  $C_{12}H_{10}IS = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4I$ . B. Durch Einw. von KI auf diazotiertes 4-Amino-diphenylsulfid (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] 85, 194). — Blättchen (aus Alkohol). F: 35°.  $Kp_{11}$ : 230°.

**4-Jod-diphenylsulfoxyd**  $C_{12}H_{10}OIS = C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_4I$ . B. Aus 4-Jod-diphenylsulfid und der berechneten Menge Chromsäure in kalter essigsaurer Lösung (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] 85, 196). — Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: 106°.

**4-Jod-diphenylsulfon**  $C_{12}H_{10}O_2IS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4I$ . B. Aus 4-Jod-diphenylsulfid und  $CrO_3$  in Eisessig bei Wasserbadtemperatur (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] 85, 196). Aus p-Jod-benzolsulfonsäurechlorid und Benzol bei Gegenwart von  $AlCl_3$  (W., K.; OLIVIER, R. 35, 111); Kinetik dieser Reaktion: O., R. 33, 248. — Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (W., K.).

**4-Jodoso-diphenylsulfon**  $C_{12}H_{10}O_2IS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IO$  und Salze vom Typus  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IAc$ . B. Man läßt auf 4-Jod-diphenylsulfon in Chloroform Chlor einwirken und behandelt das entstandene 4-Phenylsulfon-phenyljodidchlorid mit Sodalösung (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] 85, 197). — Schwach gelbes Pulver (aus Benzol). Zersetzt sich bei 210°. — 4-Phenylsulfon-phenyljodidchlorid  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot ICl_2$ . Krystalle (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 130°. — Acetat  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot I(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 195°.

**4-Jodo-diphenylsulfon**  $C_{12}H_{10}O_2IS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IO_2$ . B. Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Jodoso-diphenylsulfon (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] 85, 198). — Blättchen (aus Eisessig oder Wasser). Explodiert bei 220—223°. Sehr schwer löslich in Wasser und Eisessig.

**[4-Jod-phenylsulfon]-dichloressigsäurenitril**  $C_6H_4O_2NCl_2IS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot CCl_2 \cdot CN$ . B. Aus [4-Jod-phenylsulfon]-essigsäurenitril und Chlorkalk in Eisessig (TROEGER, KROSEBERG, *J. pr.* [2] 87, 75). — Prismen (aus Alkohol). F: 111—112°.

**Trichlormethyl-[4-jod-phenyl]-sulfid**  $C_6H_4Cl_3IS = CCl_3 \cdot S \cdot C_6H_4I$ . B. Aus 4-[Trichlormethylmercapto]-phenyljodidchlorid durch Einw. von Natronlauge oder durch aufeinanderfolgende Behandlung mit KI und  $Na_2S_2O_3$  (ZINCKE, JÖRG, B. 43, 3449). — Eigenartig riechende Nadeln (aus Benzin). F: 103°. Leicht flüchtig. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol. — Gibt mit siedendem Anilin 4-Jod-phenylmercaptan und N.N'.N''.Triphenyl-guanidin.

**Trichlormethyl-[4-jodoso-phenyl]-sulfid**  $C_6H_4OCl_2IS = CCl_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot IO$ . Salzsäures Salz, 4-[Trichlormethylmercapto]-phenyljodidchlorid  $CCl_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot ICl_2$ . B. Aus Methyl-[4-jod-phenyl]-sulfid und Chlor in Chloroform (ZINCKE, JÖRG, B. 43, 3449). Blaßgelbe Nadeln. Gibt bei Behandlung mit Natronlauge oder mit KI und  $Na_2S_2O_3$  Trichlormethyl-[4-jod-phenyl]-sulfid.

**$\alpha$ -[4-Jod-phenylsulfon]-propionsäureamid**  $C_6H_4O_2NIS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -[4-Jod-phenylsulfon]-propionsäurenitril und verd. Natronlauge (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 232). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210°.

**$\alpha$ -[4-Jod-phenylsulfon]-propionsäurenitril**  $C_6H_4O_2NIS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus  $\alpha$ -Chlor-propionitril und p-jod-benzolsulfonsäurem Natrium (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 231). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Unlöslich in Wasser und in kalter verdünnter Natronlauge.

**$\alpha$ -[4-Jod-phenylsulfon]-propionsäureamidoxim**  $C_6H_4O_2NIS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -[4-Jod-phenylsulfon]-propionsäurenitril und Hydroxylamin (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 232). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167°.

$\alpha$ -[4-Jod-phenylsulfon]-thiopropionsäureamid  $C_9H_9O_2NIS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -[4-Jod-phenylsulfon]-propionsäurenitril und  $H_2S$  in alkoh. Ammoniak (TROMBER, WUNDERLICH, Ar. 253, 232). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

$\beta$ -[4-Jod-phenylmercapto]- $\alpha$ -acetamino-propionsäure, p-Jod-phenylmercaptursäure  $C_{11}H_{11}O_2NIS = C_6H_4I \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (S. 336). B. Im Organismus des Kaninchens nach Eingabe von Jodosobenzol oder Jodobenzol (LUZZATO, SATTI, C. 1910 I, 753; II, 400).

**2-Nitro-thiophenol, 2-Nitro-phenylmercaptan**  $C_6H_4O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SH$  (S. 337). B. Aus 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid durch Reduktion mit Glucose und Natronlauge in alkoholisch-wässriger Lösung (CLAASZ, B. 45, 2427). [Aus 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid ... mit NaSH ... (BRAND, B. 42, 3465); B., WIRSING, B. 46, 823 Anm. 1).

**Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid, o-Nitro-thioanisol**  $C_7H_7O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$  (S. 337). F: 58—60° (CLAASZ, B. 45, 1022). — Gibt mit 1 Mol Brom in starker Essigsäure Methyl-[4-brom-2-nitro-phenyl]-sulfid.

**Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfoxyd**  $C_7H_7O_3NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid und Chromsäure in essigsaurer Lösung (SCHICK, Dissertation [Freiburg 1906], S. 15). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 100° (SCH.), 101—102° (ZINCKE, FARR, A. 391, 70 Anm.).

**Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon**  $C_7H_7O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid durch Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in Eisessig (SCHICK, Dissertation [Freiburg 1906] S. 16) oder mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (CLAASZ, B. 45, 1023). Aus dem Silbersalz der o-Nitro-benzolsulfonsäure und Methyljodid (ZINCKE, FARR, A. 391, 74). — Blättchen oder Spieße (aus Methanol). F: 102° (SCH.), 106° (CL.; Z., F.). Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol (Z., F.); sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol. Benzol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser (CL.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfon, mit Zinkstaub und 90%iger Essigsäure 2,2'-Bis-methylsulfon-azoxybenzol, mit Zinkstaub und 40%iger Essigsäure Methyl-[2-hydroxylamino-phenyl]-sulfon (CL.).

**Äthyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon**  $C_8H_9O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben o-Nitro-benzolsulfonsäure bei der Reduktion von o-Nitro-benzolsulfonsäurechlorid mit  $SnCl_2$  und Salzsäure in Alkohol (CLAASZ, A. 390, 314). — Tafeln (aus Alkohol). F: 58°.

**2-Nitro-diphenylsulfid**  $C_{12}H_9O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$  (S. 337). B. Aus Natriumthiophenolat und o-Brom-nitrobenzol in Alkohol (BOURGOIS, HUBER, Bl. [4] 9, 947; R. 31, 38). — Hellorangefarbige Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 80,2°.

**2-Nitro-diphenylsulfon**  $C_{12}H_9O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  (S. 338). B. Aus 2-Nitro-diphenylsulfid und  $KMnO_4$  in essigsaurer Lösung (BOURGOIS, HUBER, Bl. [4] 9, 947; R. 31, 39). — Färbt sich im Licht langsam braun.

**2,2'-Dinitro-diphenylsulfon**  $C_{12}H_9O_6N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4)_2SO_2$  (S. 338). Der Artikel des Hptw. ist zu streichen.

B. 2,2'-Dinitro-diphenylsulfon entsteht aus 2,2'-Dinitro-diphenylsulfid durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 180° (LOBBY DE BRUYN, BLANKSMA, R. 20, 118) oder mit Chromschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (GRANDMOUGIN, C. r. 174, 394). Aus dem o-Nitro-benzoldiazoniumsalz der o-Nitro-benzolsulfonsäure beim Kochen mit Wasser (CLAASZ, B. 44, 1419). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (G.<sup>1</sup>), 164° (C.), 163° (L. DE BR., BL.).

$\alpha,\beta$ -Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-äthan, Äthylen-bis-[2-nitro-phenylsulfid]  $C_{14}H_{13}O_4N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 2-Nitro-thiophenol und Äthylenbromid in alk. Lösung (CLAASZ, B. 45, 1026; FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 331). — Gelbe Prismen (aus Pyridin oder Nitrobenzol). F: 206—208° (C.), 207° (F., B., SCH.). Unlöslich außer in Nitrobenzol und Pyridin (C.).

$\alpha,\beta$ -Bis-[2-nitro-phenylsulfoxyd]-äthan, Äthylen-bis-[2-nitro-phenylsulfoxyd]  $C_{14}H_{13}O_6N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus Äthylen-bis-[2-nitro-phenylsulfid] und  $CrO_3$  in Eisessig (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 332). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 145°.

<sup>1</sup>) Wie bereits GRANDMOUGIN bemerkt hat, ist dieser Schmelzpunkt fast der gleiche wie der des 2,2'-Dinitro-diphenylsulfoxyds (Hptw. S. 337). Da die Schwefel- und Stickstoff-Gehalte beider Verbindungen sehr nahe beieinander liegen, ist mit der Möglichkeit einer Verwechselung zu rechnen.

$\alpha,\beta$ -Bis-[2-nitro-phenylsulfon]-äthan, Äthylen-bis-[2-nitro-phenylsulfon]  $C_8H_{10}O_6N_4S_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus Äthylen-bis-[2-nitro-phenylsulfid] durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (CLAASZ, B. 45, 1027) oder mit  $CrO_3$  in Eisessig (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 332). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 258° (C.). Sehr wenig löslich in siedendem Eisessig, leichter in siedendem Nitrobenzol, leicht in Pyridin, unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln (C.). — Wird durch Zinkstaub in 50%iger Essigsäure zu  $\alpha,\beta$ -Bis-[2-amino-phenylsulfon]-äthan, durch  $(NH_4)_2S$  in der Wärme zu 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid reduziert (C.).

$\alpha,\beta$ -Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-äthylen  $C_{14}H_{10}O_4N_4S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH:CH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 2-Nitro-thiophenol oder 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid durch Umsetzung mit  $\alpha,\beta$ -Dichlor-äthylen und alkoh. Kalilauge (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 328). — Gelbe Blättchen (aus Anilin). F: 215°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-acetylen  $C_{14}H_8O_4N_4S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C \equiv C \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha,\beta$ -bis-[2-nitro-phenylmercapto]-äthan und alkoh. Kalilauge (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 329). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 225°. Explodiert bei stärkerem Erhitzen.

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha,\beta$ -bis-[2-nitro-phenylmercapto]-äthan  $C_{14}H_{10}O_4N_4Br_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CBr:CBBr \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-äthylen und Brom in Chloroform (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 328). — Citronengelbe Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 132°. — Gibt mit alkoh. Kalilauge Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-acetylen.

$\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrakis-[2-nitro-phenylmercapto]-äthan, Glyoxal-tetrakis-[2-nitro-phenylmercapto]  $C_{26}H_{18}O_8N_8S_8 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S)_2CH \cdot CH(S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha,\beta$ -bis-[2-nitro-phenylmercapto]-äthan und dem Natriumsalz des 2-Nitro-thiophenols in Alkohol (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 329). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 178°.

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha,\beta$ -bis-[2-nitro-phenylmercapto]-äthylen  $C_{14}H_8O_4N_4Br_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CBr:CBBr \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-acetylen und Brom in Chloroform (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 329). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 209°.

[2-Nitro-phenyl]-acetonyl-sulfid, [2-Nitro-phenylmercapto]-aceton  $C_8H_8O_3NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von o-Nitro-phenylschwefelchlorid (S. 157) mit Aceton (ZINCKE, FARR, A. 391, 87). — Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol oder Benzin). F: 81°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

Dibrommethyl-[2-nitro-phenyl]-sulfoxyd  $C_7H_8O_3NBr_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CHBr_2$ . B. Aus [2-Nitro-phenyl]-thioglykolsäure und überschüssigem Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (CLAASZ, B. 45, 1023). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

Dibrommethyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon  $C_7H_8O_4NBr_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CHBr_2$ . B. Aus [2-Nitro-phenylsulfon]-essigsäure und Brom in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (CLAASZ, B. 45, 1024). — Prismen (aus Alkohol). F: 138°. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge und Oxydation des Reaktionsproduktes mit  $HgO$  oder Jod entsteht

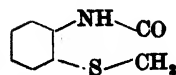
3-Oxy-benzthiazolon-(2)-dioxyd-(1.1)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N(OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ SO_2 \end{smallmatrix} > CO$ .

2-Nitro-1-rhodan-benzol, 2-Nitro-phenylrhodanid  $C_7H_4O_2N_2S = O_2N_2 \cdot C_6H_3 \cdot S \cdot CN$  (S. 337). B. Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid (S. 157) und KCN in Eisessig (ZINCKE, FARR, A. 391, 66). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 130°; unzersetzt sublimierbar (Z., FA.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in alkoh. Salzsäure 2-Amino-benzthiazol und wenig o-Amino-thiophenol (FICHTER, BECK, B. 44, 3638; vgl. dazu FI., SCHONLAU, B. 48, 1151), an Kupferkathoden in alkoh. Schwefelsäure 3-Rhodan-4-amino-phenol (FI., B.).

[2-Nitro-phenylmercapto]-essigsäure, S-[2-Nitro-phenyl]-thioglykolsäure  $C_8H_8O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 337). B. Durch Kondensation von 2-Nitro-thiophenol mit Chloressigsäure (CLAASZ, B. 45, 749, 2426). — Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163—164°. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Eisessig, Alkohol, schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Ligroin. Löslich in Sodaaflösung mit gelber Farbe; zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge. — Gibt bei der Oxydation mit 3%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig [2-Nitro-phenylsulfoxyd]-essigsäure, mit 30%igem Wasser-

<sup>1)</sup> Der von FROMM, BENZINGER, SCHÄFER angegebene Schmelzpunkt (164°) ist nach Priv.-Mitt. von CLAASZ ziemlich unwahrscheinlich.

stoffperoxyd in Eisessig oder mit  $KMnO_4$  bei Gegenwart von  $MgSO_4$  in Wasser [2-Nitro-phenylsulfon]-essigsäure (C., B. 45, 750; D. R. P. 256342; C. 1913 I, 865; *Frdl.* 11, 160). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig Oxodihydro-benzoparathiazin (s. nebenstehende Formel) (C., B. 45, 751; D. R. P. 256342). Gibt mit überschüssigem Brom in Eisessig Dibrommethyl-[2-nitro-phenyl]-sulfoxyd (C., B. 45, 1023). Läßt sich durch Behandlung mit Chlorsulfonsäure in Bis-[7-nitro-thionaphthen-(2)]-indigo überführen (vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 252771; C. 1913 II, 1794; *Frdl.* 11, 305).

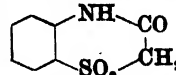


[2-Nitro-phenylmercapto]-essigsäureäthylester  $C_{10}H_{11}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid durch Reduktion mit  $Na_2S$  und  $NaOH$  in wäßrig-alkoholischer Lösung und Umsetzung des erhaltenen Natriumsalzes des 2-Nitro-thiophenols mit Chloressigsäureäthylester (CLAASZ, B. 45, 1028). — Hellbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 46—48°. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, leicht in Äther, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

[2-Nitro-phenylsulfoxyd]-essigsäure  $C_8H_7O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus S-[2-Nitro-phenyl]-thioglykolsäure durch Oxydation mit 3%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Wasserbadtemperatur (CLAASZ, B. 45, 750). — Gelbliche Spieße. F: 185—186° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, heißem Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und kaltem Wasser.

[2-Nitro-phenylsulfoxyd]-essigsäureäthylester  $C_{10}H_{11}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus [2-Nitro-phenylmercapto]-essigsäureäthylester und 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (CLAASZ, B. 45, 1028). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 75—78°. Löslich in verd. Natronlauge mit blutroter Farbe. — Gibt mit  $FeCl_3$  eine hellgelbe Färbung.

[2-Nitro-phenylsulfon]-essigsäure  $C_8H_7O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [2-Nitro-phenylmercapto]-essigsäure durch Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Wasserbadtemperatur (CLAASZ, B. 45, 750) oder mit  $KMnO_4$  in Gegenwart von  $MgSO_4$  in Wasser bei 10—15° (C., D. R. P. 256342; C. 1913 I, 865; *Frdl.* 11, 160). — Prismen (aus Wasser). F: 173—174°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin (C.). — Liefert bei der Reduktion mit Eisenspänen oder Zinkstaub und wäßr.  $NaCl$ -Lösung bei 80—90° [2-Amino-phenylsulfon]-essigsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 269337; C. 1914 I, 508; *Frdl.* 11, 162), die bei Einw. von überschüssiger Salzsäure in Sulfazon (s. nebenstehende Formel) übergeht (H. F., D. R. P., 269428; C. 1914 I, 507; *Frdl.* 11, 161); Sulfazon entsteht auch bei der Reduktion von Nitrophenylsulfonessigsäure mit Zinkstaub und heißer 50%iger Essigsäure (C.). Nitrophenylsulfonessigsäure gibt mit 4 Atomen Brom in essigsaurer Lösung Dibrommethyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon (C., B. 45, 1024).



[2-Nitro-phenylsulfon]-essigsäureäthylester  $C_{10}H_{11}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus [2-Nitro-phenylmercapto]-essigsäureäthylester und überschüssigem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (CLAASZ, B. 45, 1028). — Prismen. F: 55—57°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther. Gibt mit wäßr. Natronlauge eine gelbe Färbung. — Wird durch  $(NH_4)_2S$  in Alkohol zu 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid reduziert. Gibt mit salpetriger Säure o-Nitro-benzolsulfinsäure.

2-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)-methylester, Methylester des o-Nitro-phenylschwefelhydroxyds  $C_8H_7O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid (S. 157) und Natriummethylat in Methanol (ZINCKE, FARR, A. 391, 70). — Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus Hexan oder Methanol). F: 54°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, weniger in Benzin und Methanol. — Wird durch Wasserstoffperoxyd in Eisessig zu o-Nitro-benzolsulfinsäure und wenig 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd oxydiert. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure o-Nitro-phenylschwefelchlorid. Gibt bei der Verseifung mit verd. Alkali 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid und 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd.

2-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)-äthylester, Äthylester des o-Nitro-phenylschwefelhydroxyds  $C_8H_7O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid (S. 157) und Natriumäthylat in absol. Alkohol (ZINCKE, FARR, A. 391, 71). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 26°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol.

2-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)-phenylester, Phenylester des o-Nitro-phenylschwefelhydroxyds  $C_9H_7O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid und Natriumphenolat in Äther (ZINCKE, FARR, A. 391, 71). — Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus Hexan oder Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzin. — Im Vakuum haltbar; zerfließt an der Luft zu einer schwarzen, nach Phenol riechenden Flüssigkeit.

**2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid**  $C_{12}H_8O_4N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (S. 338). B. Durch Einw. von Bromwasserstoff in siedendem Eisessig auf o-Nitro-benzolsulfinsäure (FRIES, SCHÜRMANN, B. 47, 1199). Aus 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd durch Einw. von Bromwasserstoff in siedendem Eisessig (FR., SCH., B. 47, 1202; vgl. ZINCKE, FARR, A. 391, 73) oder von Jodwasserstoff (Z., F.). Bei der Reduktion von [2-Nitro-phenylsulfon]-essigsäureäthylester mit  $(NH_4)_2S$  in Alkohol (CLAASZ, B. 45, 1029). — Darstellung aus o-Chlor-nitrobenzol und  $Na_2S_2$ : MÖHLAU, BEYSCHLAG, KÖHRES, B. 45, 133; ZINCKE, FARR, A. 391, 63 Anm. 2; Organic Syntheses 8 [New York 1928], S. 64. — Hellgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 195° (M., B., K.; C.), 198° (FR., SCH.), 198—199° (Z., F.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn, konz. Salzsäure und 50%iger Essigsäure 2-Amino-thiophenol (C., B. 45, 1029), mit Hydrazinhydrat und Alkohol 2,2'-Diamino-diphenyldisulfid (M., B., K.), mit Glucose und Natronlauge in Alkoh. 1 2-Nitro-thiophenol (C., B. 45, 2426). Gibt mit Chlor in  $CCl_4$  o-Nitro-phenylschwefelchlorid, in Eisessig o-Nitro-benzolsulfonsäurechlorid, mit Brom in  $CCl_4$  o-Nitro-phenylschwefelbromid (Z., B. 44, 770; Z., F., A. 391, 63, 67).

**2,2'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd**  $C_{12}H_8O_6N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  <sup>1)</sup>. B. Neben 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid durch Einw. von verd. Natronlauge, von Kaliumacetat oder Natriumacetat in siedendem Eisessig oder von Methanol oder Alkohol in der Kälte auf o-Nitro-phenylschwefelchlorid (ZINCKE, FARR, A. 391, 72). Bei der Einw. von o-Nitro-phenylschwefelchlorid auf o-nitro-benzolsulfinsaures Silber in warmem Äther (Z., F.). — Blättchen. F: 142—143°; leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Benzin und Alkohol (Z., F.). — Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur o-Nitro-phenylschwefelbromid, bei Siedetemperatur 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid (FRIES, SCHÜRMANN, B. 47, 1202); nach ZINCKE, FARR entsteht bei der Einw. von Bromwasserstoff ein Bromid, das im Vakuum in Brom und 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid zerfällt und bei sofortiger Einw. von Wasser das Disulfoxyd zurückbildet. Gibt mit Jodwasserstoff 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid (Z., F.). Liefert beim Kochen mit Alkalien 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid und o-Nitro-benzolsulfinsäure (Z., F.).

**2-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)-anhydrid, Bis-[2-nitro-phenylschwefel]-oxyd**  $C_{12}H_8O_5N_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S)_2O$ . B. Beim Schütteln von o-Nitro-phenylschwefelchlorid mit Wasser (ZINCKE, FARR, A. 391, 67). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 92—93° unter Schwarzfärbung, erstarrt bei höherer Temperatur wieder und schmilzt oberhalb 180° zum zweitenmal; größere Mengen verpuffen unmittelbar nach dem Schmelzen (Z., F.). Schwer löslich in Benzin, Äther, Alkohol, leichter in Benzol, Eisessig und Chloroform (Z., F.). — Schwärzt sich beim Kochen mit Toluol oder  $CCl_4$ ; zersetzt sich auch bei längerem Kochen mit Eisessig oder Alkohol (Z., F.). Gibt mit konz. Salzsäure oder mit  $PCl_5$  o-Nitro-phenylschwefelchlorid (Z., F.). Liefert mit Jodwasserstoff in Eisessig 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid (FRIES, SCHÜRMANN, B. 47, 1203). Gibt mit Alkalien oder Ammoniak blaue Lösungen, die anscheinend Salze der 2-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot OH$  enthalten; die Lösungen entfärben sich rasch und scheiden 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid aus (Z., F.).

**2-Nitro-phenylchlormercaptan, o-Nitro-phenylschwefelchlorid**  $C_6H_4O_2NCIS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SCl$ . B. Durch Einw. von Chlor auf 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid in 5—6 Tln.  $CCl_4$  unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit (ZINCKE, B. 44, 770; Z., FARR, A. 391, 63). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzin). F: 75°; verpufft bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Benzin, Äther und  $CCl_4$ . — Wird durch Salpetersäure (D: 1,4) in heißem Eisessig zu o-Nitro-benzolsulfonsäurechlorid und o-Nitro-benzolsulfonsäure oxydiert. Geht bei der Einw. von Wasser in Bis-[2-nitro-phenylschwefel]-oxyd (s. o.) über. Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig sowie bei der Einw. von Alkoholen; man erhält durch Einw. von Methanol oder Alkohol in der Kälte 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid, 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd und etwas o-Nitro-benzolsulfinsäure, durch Einw. von siedendem Methanol 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid und o-Nitro-benzolsulfinsäure, durch Kochen mit wäßr. Methanol o-Amino-benzolsulfonsäure neben 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid, o-Nitro-benzolsulfinsäure und o-Nitro-benzolsulfonsäure (?). o-Nitro-phenylschwefelchlorid liefert mit wenig verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur oder mit Kaliumacetat oder Natriumacetat in siedendem Eisessig 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid und 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd, mit überschüssiger verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid und o-Nitro-benzolsulfinsäure. Gibt mit gasförmigem  $NH_3$  in Äther oder Chloroform o-Nitro-phenylschwefelamid (S. 158), mit wäßr. Ammoniak Imino-bis-[2-nitro-phenylsulfid] (S. 158). Liefert mit Natriummethylat in Methanol 2-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)-methylester (S. 156); reagiert analog mit Natriumäthylat in Alkohol und mit Natriumphenolat in Äther. Bei der Umsetzung mit Phenol in Äther entsteht 2'-Nitro-4-oxy-diphenylsulfid; analog verläuft die Einw. auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol und auf Resorcin. Durch Kochen mit Aceton entsteht [2-Nitro-phenyl]-acetonyl-sulfid, o-Nitro-

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 148 Anm.

phenylschwefelchlorid liefert mit KCN 2-Nitro-phenylrhodanid. Setzt sich mit o-nitro-benzolsulfinsäurem Silber zu 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd um. Gibt mit überschüssigem Methylamin o-Nitro-phenylschwefelmethylamid (s. u.), mit der berechneten Menge Methylamin Methylimino-bis-[2-nitro-phenylsulfid] (s. u.) mit 2 Mol Dimethylamin o-Nitro-phenylschwefeldimethylamid (s. u.). Liefert mit 2 Mol Anilin in Äther o-Nitro-phenylschwefelanilid (Syst. No. 1932) und reagiert analog mit p-Toluidin sowie mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin in Chloroform, während die Umsetzung mit  $\frac{1}{2}$  Mol  $\alpha$ -Naphthylamin in Eisessig 2,4-Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-1-amino-naphthalin, die Umsetzung mit weniger als 2 Mol  $\beta$ -Naphthylamin in Eisessig 1-[2-Nitro-phenylmercapto]-2-amino-naphthalin, die Umsetzung mit ca. 2 Mol Dimethylanilin in Äther 2'-Nitro-4-dimethylamino-diphenylsulfid liefert.

2-Nitro-phenylbrommercaptan, o-Nitro-phenylschwefelbromid  $C_6H_4O_2NBrS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SBr$ . B. Aus 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfid und Brom in  $CCl_4$  (ZINCKE, FARR, A. 391, 67). Durch Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur auf 2,2'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd oder auf o-Nitro-benzolsulfinsäure (FRIES, SCHÜRMANN, B. 47, 1199, 1202). — Goldglänzende Nadeln (aus Benzin). F: 85° (Z., FA.; FR., SCH.).

S-[2-Nitro-phenyl]-thiohydroxylamin, o-Nitro-phenylschwefelamid  $C_6H_4O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot NH_2$ . B. Beim Einleiten von  $NH_3$  in eine Lösung von o-Nitro-phenylschwefelchlorid in Äther oder Chloroform (ZINCKE, FARR, A. 391, 74). — Gelbe Nadeln oder goldgelbes Krystallpulver (aus Benzol + Benzin). F: 124–125° unter Rotfärbung; zersetzt sich bei 170°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Äther und Alkohol, schwer in Benzin. — Gibt mit konz. Salzsäure o-Nitro-phenylschwefelchlorid, mit verd. Salzsäure oder verd. Essigsäure Imino-bis-[2-nitro-phenylsulfid]. Verpufft bei Einw. von konz. Salpetersäure unter Feuererscheinung. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Methyljodid. Gibt mit Aceton die Verbindung  $(CH_3)_2C:N \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , mit Benzaldehyd die Verbindung  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ .

N-Methyl-S-[2-nitro-phenyl]-thiohydroxylamin, o-Nitro-phenylschwefelmethylamid  $C_7H_9O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch Schütteln von o-Nitro-phenylschwefelchlorid in Äther mit 30%iger Methylamin-Lösung (ZINCKE, FARR, A. 391, 77). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 36°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in Methanol und Benzin. — Gibt beim Kochen mit verd. Säuren Methylimino-bis-[2-nitro-phenylsulfid].

N,N-Dimethyl-S-[2-nitro-phenyl]-thiohydroxylamin, o-Nitro-phenylschwefeldimethylamid  $C_8H_{11}O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid und Dimethylamin (ZINCKE, FARR, A. 391, 78). — Gelbe Blätter oder Nadeln (aus Methanol). F: 63°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Methanol und Benzin. — Liefert mit konz. Salzsäure o-Nitro-phenylschwefelchlorid zurück.

S-[2-Nitro-phenyl]-N-isopropyliden-thiohydroxylamin, Isopropyliden-Verbindung des o-Nitro-phenylschwefelamids  $C_9H_{13}O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot N:C(CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von o-Nitro-phenylschwefelamid mit Aceton auf 100° im Einschlußrohr (ZINCKE, FARR, A. 391, 76). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 86°.

S-[2-Nitro-phenyl]-N-acetyl-thiohydroxylamin, Acetylverbindung des o-Nitro-phenylschwefelamids  $C_8H_9O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus o-Nitro-phenylschwefelamid, Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, FARR, A. 391, 75). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Benzin). Färbt sich bei 173–175° schwarz, schmilzt bei 179°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Benzin.

Imino-bis-[2-nitro-phenylsulfid]  $C_{12}H_9O_4N_4S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S)_2NH$ . B. Beim Kochen von o-Nitro-phenylschwefelamid mit verd. Salzsäure oder Essigsäure (ZINCKE, FARR, A. 391, 76). Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid und 10%igem wäsr. Ammoniak (Z., F.). — Gelbes Krystallpulver oder gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 217° (Zers.); verpufft bei raschem Erhitzen. Schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Methylimino-bis-[2-nitro-phenylsulfid]  $C_{12}H_9O_4N_4S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S)_2N \cdot CH_3$ . B. Aus 2 Mol o-Nitro-phenylschwefelchlorid und 3 Mol Methylamin (ZINCKE, FARR, A. 391, 77). Beim Kochen von o-Nitro-phenylschwefelmethylamid mit verd. Säuren (Z., F.). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 204–205° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig, Benzol und Äther, fast unlöslich in Alkohol.

8-Nitro-diphenylsulfon  $C_{13}H_9O_2NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus m-Nitro-benzolsulfonsäurechlorid und Benzol in Gegenwart von  $AlCl_3$  bei 40° (OLIVIER, R. 35, 110). Kinetik dieser Reaktion: O., R. 33, 249. — Nadeln (aus Alkohol). F: 80,5–81° (korr.).

3,3'-Dinitro-diphenylsulfon  $C_{12}H_8O_2N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4)_2SO_2$ . Zur Konstitution vgl. TASSINARI, G. 23 I, 194; MARTINET, HAEHL, C. r. 173, 777; GRANDMOUGIN, C. r. 174, 168. — B. Aus Diphenylsulfon durch Nitrieren (GERICKE, A. 100, 211; SCHMID, NOELTING, B.



9, 79; M., H.). Aus Nitrobenzol und  $\text{SO}_2$  (SCH., N.). — Tafeln. F:  $201^\circ$  (GR.),  $197^\circ$  (SCH., N.; M., H.),  $164^\circ$  (GM.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (GM.), leicht in heißem Eisessig (SCH., N.).

**3-Nitro-1-rhodan-benzol, 3-Nitro-phenylrhodanid**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CN}$ . B. Aus diazotiertem m-Nitro-anilin durch Umsetzung mit Rhodanwasserstoff und  $\text{CuSCN}$  (FICHTER, SCHONLAU, B. 46, 1150). — Nadeln (aus Petroläther). F:  $56^\circ$ .  $\text{Kp}_{15}$ :  $180^\circ$ . Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, fast unlöslich in Wasser. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-salzsaurer Lösung je nach den Bedingungen 3-Amino-thiophenol oder 3,3'-Dirhodan-azoxybenzol.

**4-Nitro-thiophenol, 4-Nitro-phenylmercaptan**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NS} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SH}$  (S. 339). B. Aus p-Chlor-nitrobenzol und KSH in siedendem Alkohol (GATTERMANN, A. 393, 230). Aus 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfid durch Erhitzen mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und Natronlauge in Alkohol (BRAND, WIRSING, B. 46, 822; Höchster Farbw., D. R. P. 228868; C. 1911 I, 50; Frdl. 10, 152; vgl. ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 7). — Das Natriumsalz oxydiert sich in wäBr. Lösung an der Luft zu 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfid (B., W.). —  $\text{NaC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NS} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol) (B., W.; H. F.). Zersetzt sich etwas oberhalb  $100^\circ$ . Löslich in Wasser mit orangegelber Farbe.

**Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid, p-Nitro-thioanisol**  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$  (S. 339). Gelbe Tafeln (aus Methanol). F:  $72^\circ$  (GATTERMANN, A. 393, 231),  $71-72^\circ$  (BRAND, WIRSING, B. 45, 1763). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid (G.), mit Zinkstaub und Natronlauge 4,4'-Bis-methylmercapto-hydrazobenzol, mit Natrium in Methanol 4,4'-Bis-methylmercapto-azoxybenzol (B., W.). Gibt mit Chlor Trichlormethyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid (ZINCKE, JÖRG, B. 43, 3444 Anm. 3).

**Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfoxyd**  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{NS} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid und Salpetersäure (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 14). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F:  $149^\circ$ . Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, Benzol und Wasser.

**Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfon**  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{NS} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus dem Silbersalz der p-Nitro-benzolsulfinsäure und  $\text{CH}_3\text{I}$  (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 16). Aus Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid und Wasserstoffperoxyd in Eisessig (Z., L.). — Breite Spieße (aus Methanol), die beim Trocknen in Blättchen zerfallen. F:  $141^\circ$ . Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol.

**Äthyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid, p-Nitro-thiophenol**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{NS} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 339). F:  $44^\circ$  (GATTERMANN, A. 393, 233; BRAND, WIRSING, B. 46, 823). — Verhält sich bei der Reduktion mit Natrium und Methanol bezw. mit Zink in alkal. Lösung wie p-Nitro-thioanisol (B., W.).

**4-Nitro-diphenylsulfid**  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (S. 339). B. Durch Umsetzung von Natriumthiophenolat in Alkohol mit p-Chlor-nitrobenzol (WILLGERODT, KLINGER, J. pr. [2] 85, 194) oder p-Brom-nitrobenzol (BOURGEOIS, HUBER, Bl. [4] 9, 946; R. 31, 37). — F:  $54,4^\circ$ ;  $\text{Kp}_{25}$ :  $240^\circ$ ;  $\text{Kp}_{100}$ :  $288,2^\circ$  (B., H.).

**4-Nitro-diphenylsulfon**  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{NS} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (S. 339). B. Aus 4-Nitro-diphenylsulfid und  $\text{KMnO}_4$  in essigsaurer Lösung (BOURGEOIS, HUBER, Bl. [4] 9, 947; R. 31, 38).

**$\alpha,\beta$ -Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-äthan, Äthylen-bis-[4-nitro-phenylsulfid]**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . B. Aus 4-Nitro-thiophenol, Äthylenbromid und KOH in siedendem Alkohol (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 334). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F:  $134^\circ$ .

**$\alpha,\beta$ -Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-äthylen**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . B. Aus 4-Nitro-thiophenol,  $\alpha,\beta$ -Dichlor-äthylen und KOH in Alkohol (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 333). — Benzolhaltige, an der Luft verwitternde Krystalle (aus Benzol). F:  $126^\circ$  (benzolfrei).

**$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha,\beta$ -bis-[4-nitro-phenylmercapto]-äthan**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-äthylen und Brom in Chloroform (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 334). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform und Ligroin). F:  $137^\circ$ . — Spaltet bei Einw. von Alkali leicht Brom ab.

**[4-Nitro-phenyl]-acetonyl-sulfid, [4-Nitro-phenylmercapto]-aceton**  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{NS} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Lösen von p-Nitro-phenylschwefelchlorid (S. 160) in Aceton (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 27). — Gelbliche Blättchen (aus Benzin). F:  $71^\circ$ . Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.



**Trichlormethyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid**  $C_6H_4O_2NCl_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CCl_3$ . *B.* Aus Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid und Chlor (ZINCKE, JÖRG, *B.* 43, 3444 Anm. 3). — Nadeln. *F.*: 94°. — Gibt beim Erhitzen mit Anilin  $N \cdot N' \cdot N''$ -Triphenyl-guanidin und 4-Nitro-thiophenol.

**4-Nitro-1-rhodan-benzol, 4-Nitro-phenylrhodanid**  $C_6H_4O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CN$  (*S.* 340). *B.* Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid und KCN in Eisessig (ZINCKE, LENHARDT, *A.* 400, 11). — Gibt bei der elektrolitischen Reduktion in alkoholisch-salzsaurer Lösung an Bleikathoden p-Rhodan-anilin, an Kupferkathoden 4,4'-Dirhodan-azoxybenzol und wenig p-Rhodan-anilin (FICHTER, BECK, *B.* 44, 3642).

**4-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)-methylester, Methylester des p-Nitro-phenylschwefelhydroxyds**  $C_7H_7O_3NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid und Natriummethylat in Benzol (ZINCKE, LENHARDT, *A.* 400, 13). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol oder Hexan). *F.*: 49°. Leicht löslich in Benzol. — Zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfid, 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd und etwas 4-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)-anhydrid. Wird durch alkoh. Alkali oder durch konz. Salzsäure leicht verseift.

**4,4'-Dinitro-diphenyldisulfid**  $C_{12}H_8O_2N_4S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (*S.* 340). *B.* Aus p-Nitro-benzolsulfensäure und Bromwasserstoff in Eisessig (FRIES, SCHÜR-MANN, *B.* 47, 1200). — *Darst.* Man erhitzt p-Chlor-nitrobenzol mit  $Na_2S_2$  in Alkohol, reduziert das erhaltene 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfid durch Kochen mit  $Na_2S$  und Natronlauge in Alkohol zum 4-Nitro-thiophenol und oxydiert dieses mit  $FeCl_3$  in heißem Eisessig (ZINCKE, LENHARDT, *A.* 400, 7). — *F.*: 181° (BRAND, WIRSING, *B.* 45, 1763; *F.*, SCH., *Z.*, *L.*). — Wird durch Erhitzen mit  $Na_2S$  und alkoh. Natronlauge zu 4-Nitro-thiophenol reduziert (B., *W.*, *B.* 46, 822; Höchster Farbw., D. R. P. 228868; *C.* 1911 I, 50; *Frdl.* 10, 152; *Z.*, *L.*). Gibt mit Chlor in Chloroform unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit p-Nitro-phenylschwefelchlorid (*Z.*, *L.*, *A.* 400, 9); durch Einw. von feuchtem Chlor in Eisessig entsteht p-Nitro-benzolsulfensäurechlorid (*Z.*, *L.*, *A.* 400, 10 Anm. 1). Gibt beim Kochen mit alkoholisch-wässriger Natronlauge  $SO_2$ , 4-Nitro-thiophenol, 4'-Nitro-4-amino-diphenylsulfid und 4,4'-Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-azobenzol (*Z.*, *L.*, *A.* 400, 9; vgl. FROMM, WITTMANN, *B.* 41, 2267).

**4,4'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd**  $C_{12}H_8O_4N_4S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (*S.* 341)<sup>1)</sup>. *B.* Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid und dem Silbersalz der p-Nitro-benzolsulfensäure (ZINCKE, LENHARDT, *A.* 400, 15). — Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 180—181°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch alkoh. Alkali in 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfid und p-Nitro-benzolsulfensäure zersetzt.

**4-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)-anhydrid, Bis-[4-nitro-phenylschwefel]-oxyd**  $C_{12}H_8O_5N_4S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S)_2O$ . *B.* Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid beim Lösen in Alkohol oder Methanol oder beim Zusatz von Wasser zu einer Lösung in Eisessig (ZINCKE, LENHARDT, *A.* 400, 11). — Gelbe Blättchen (aus Benzol); schwärzt sich bei 126°; *F.*: 160° (Zers.). Verpufft beim Erhitzen im Proberohr. Ziemlich löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Benzin. — Gibt bei längerer Einw. von Methanol, Alkohol oder Eisessig 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfid und 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd. Liefert mit  $PCl_5$  p-Nitro-phenylschwefelchlorid zurück. Bildet mit Alkohol und Alkali rote Lösungen, die anscheinend Salze der 4-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot OH$  enthalten; die Lösungen scheiden beim Ansäuern 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfid und 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd aus; beim Aufbewahren der Lösungen bilden sich 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfid und p-Nitro-benzolsulfensäure.

**4-Nitro-phenylchloromercaptan, p-Nitro-phenylschwefelchlorid**  $C_6H_4O_2NClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SCl$ . *B.* Aus 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfid und Chlor in Chloroform unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit (ZINCKE, LENHARDT, *A.* 400, 9). — Gelbe Schuppen (aus Hexan). *F.*: 52°. In trockener Luft haltbar; zersetzt sich in feuchter Luft sowie beim Kochen mit Eisessig unter Bildung von 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfid und 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd. Dieselben Produkte entstehen auch bei längerer Einw. von Methanol oder Alkohol [durch Zersetzung von zunächst gebildetem 4-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)-anhydrid] oder bei Einw. von NaOH auf eine benzolische Lösung von p-Nitro-phenylschwefelchlorid. Gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) in heißem Eisessig p-Nitro-benzolsulfensäurechlorid, p-Nitro-benzolsulfensäure und 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd. Durch Einw. von Wasser auf eine Lösung in kaltem Eisessig entsteht 4-Nitro-benzol-sulfensäure-(1)-anhydrid. Gleicht im übrigen chemischen Verhalten dem o-Nitro-phenylschwefelchlorid (*S.* 157).

**S-[4-Nitro-phenyl]-thiohydroxylamin, p-Nitro-phenylschwefelamid**  $C_6H_4O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot NH_2$ . *B.* Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid und überschüssigem  $NH_3$  in Äther (ZINCKE, LENHARDT, *A.* 400, 16). — Gelbe Nadeln (aus Benzol-Benzin). *F.*: 103°. Leicht löslich außer in Benzin.

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. *S.* 148 Anm.

**N-Methyl-S-[4-nitro-phenyl]-thiohydroxylamin, p-Nitro-phenylschwefelmethylamid**  $C_7H_9O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methylamin und p-Nitro-phenylschwefelchlorid in Äther (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 18). — Gelbe Krystalle (aus Hexan). F: 48°. Leicht löslich in Benzol. — Geht in Eisessig-Lösung langsam in Methylimino-bis-[4-nitro-phenylsulfid] über.

**N,N-Dimethyl-S-[4-nitro-phenyl]-thiohydroxylamin, p-Nitro-phenylschwefeldimethylamid**  $C_9H_{11}O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid und Dimethylamin in Äther (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 19). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 48°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**Imino-bis-[4-nitro-phenylsulfid]**  $C_{12}H_8O_4N_4S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S)_2NH$ . *B.* Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid und  $NH_3$  in Äther (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 17). Beim Kochen von p-Nitro-phenylschwefelamid mit Essigsäure (Z., L.). — Gelbliche Nadeln. F: 155°. Ziemlich löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol. — Bräunt sich an der Luft.

**Methylimino-bis-[4-nitro-phenylsulfid]**  $C_{12}H_{10}O_4N_4S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S)_2N \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Eisessig auf p-Nitro-phenylschwefelmethylamid in der Siedehitze (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 18). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 156°. Ziemlich löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Benzin.

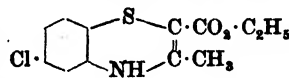
**Methyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-sulfon**  $C_7H_6O_2NCIS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) und Methyljodid (ZINCKE, A. 416, 99). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 143°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol.

**[4-Chlor-2-nitro-phenylmercapto]-aceton**  $C_7H_5O_2NCIS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid und siedendem Aceton (ZINCKE, A. 416, 103). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 114–115°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt.

**[4-Chlor-2-nitro-phenylmercapto]-acetylaceton**  $C_{11}H_9O_4NCIS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid und Acetylaceton auf dem Wasserbad (ZINCKE, A. 416, 106). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 116° bis 117°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol. Löslich in Alkalien mit orangeroter Farbe. — Natriumsalz. Rote Nadeln.

**4-Chlor-2-nitro-1-rhodan-benzol, 4-Chlor-2-nitro-phenylrhodanid**  $C_7H_5O_2N_2CIS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot CN$ . *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid und KCN in Eisessig (ZINCKE, A. 416, 95). — Bläugelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 116–117°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Alkohol und Eisessig.

**$\alpha$ -[4-Chlor-2-nitro-phenylmercapto]-acetessigsäureäthylester**  $C_{15}H_{15}O_5NCIS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid auf Acetessigester bei Wasserbadtemperatur oder auf Kupferacetessigester in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (ZINCKE, A. 416, 105). — Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 129–130°; zersetzt sich oberhalb 170°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig. Löslich in Alkalien mit braunroter Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd  $\alpha$ -[4-Chlor-2-nitro-phenylsulfoxyd]-acetessigsäureäthylester, mit konzentrierter Salpetersäure in Eisessig 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitro-diphenyldisulfid. Liefert bei der Reduktion mit SnCl<sub>2</sub> in Eisessig 6-Chlor-3-methyl-benzoparathiazin-carbonsäure-(2)-äthylester, s. nebenstehende Formel.



**$\alpha$ -[4-Chlor-2-nitro-phenylsulfoxyd]-acetessigsäureäthylester**  $C_{15}H_{15}O_6NCIS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -[4-Chlor-2-nitro-phenylmercapto]-acetessigsäureäthylester und Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ZINCKE, A. 416, 107). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol.

**4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfensäure-(1)-methylester, Methylester des 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelhydroxyds**  $C_7H_5O_3NCIS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid und Natriummethylat in Methanol (ZINCKE, A. 416, 97). — Goldglänzende Blätter (aus Methanol). F: 111–112°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. — Alkali färbt die Lösung in Äther vorübergehend blau, die Lösung in Alkohol grün. Wasserstoffperoxyd in Eisessig oxydiert zu 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfinsäure-(1).

**4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfensäure-(1)-äthylester, Äthylester des 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelhydroxyds**  $C_9H_7O_3NCIS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid und Natriumäthylat in Äthylalkohol (ZINCKE, A. 416, 98). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 73–74°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol.

**4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfensäure-(1)-phenylester**, Phenylester des 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelhydroxyds  $C_6H_4O_2NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot O \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid und Natriumphenolat in Äther (ZINCKE, A. 416, 98). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). *F*: 75°. Leicht löslich in Äther und Benzol. — Zersetzt sich an der Luft.

**4,4'-Dichlor-2,2'-dinitro-diphenyldisulfid**  $C_{12}H_8O_2N_2Cl_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$  (S. 341). *B.* Durch Einw. von Bromwasserstoff in siedendem Eisessig auf 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) (FRIES, SCHÜRMANN, B. 47, 1199). Aus 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitro-diphenyldisulfoxyd durch Einw. von HBr in siedendem Eisessig (F., SCH., B. 47, 1202) oder von Jodwasserstoff (ZINCKE, A. 416, 99). — Gibt mit Chlor in Chloroform bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid (Z., A. 416, 93).

**4,4'-Dichlor-2,2'-dinitro-diphenyldisulfoxyd**  $C_{12}H_8O_4N_2Cl_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$  (1). *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid und dem Silbersalz der 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) in siedendem Benzol (ZINCKE, A. 416, 98). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). *F*: 145°; schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig (Z.). — Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelbromid, bei Siedetemperatur 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitro-diphenyldisulfid (FRIES, SCHÜRMANN, B. 47, 1202), das auch bei der Einw. von Jodwasserstoff entsteht (Z.).

**4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfensäure-(1)-anhydrid**, Bis-[4-chlor-2-nitro-phenylschwefel]-oxyd  $C_{12}H_8O_2N_2Cl_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S)_2O$ . *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid beim Schütteln mit Wasser (ZINCKE, A. 416, 96). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Sintert bei 115–116° unter Schwärzung; schmilzt oberhalb 200°. Verpufft bei schnellem Erhitzen unter Feuererscheinung. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol und Eisessig. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Eisessig oder Tetrachloräthan. — Gibt bei der Einw. von HCl oder  $PCl_5$  4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid zurück. Gibt mit wäßr. Alkalien oder Ammoniak blaue Lösungen, die anscheinend Salze der 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfensäure-(1) enthalten und sich rasch unter Bildung von 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitro-diphenyldisulfid und 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) entfärben.

**4-Chlor-2-nitro-phenylchlormercaptan**, 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelohlorid  $C_6H_4O_2NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SCl$ . *B.* Aus 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitro-diphenyldisulfid und trockenem Chlor in Chloroform (ZINCKE, A. 416, 93). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzin). *F*: 98°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzin. — Gleich im chemischen Verhalten dem o-Nitro-phenylschwefelchlorid (S. 157).

**4-Chlor-2-nitro-phenylbrommercaptan**, 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelbromid  $C_6H_4O_2NClBrS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SBr$ . *B.* Aus 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitro-diphenyldisulfid beim Erhitzen mit Brom in Chloroform (ZINCKE, A. 416, 95). Durch Einw. von Bromwasserstoff in kaltem Eisessig auf 4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) oder auf 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitro-diphenyldisulfoxyd (FRIES, SCHÜRMANN, B. 47, 1199, 1202). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Benzin). *F*: 111° (Z.; F., SCH.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Benzin (Z.).

**S-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-thiohydroxylamin**, 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelamid  $C_6H_4O_2N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid und  $NH_3$  in Chloroform (ZINCKE, A. 416, 100). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). *F*: 126–127°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

**Imino-bis-[4-chlor-2-nitro-phenylsulfid]**  $C_{12}H_8O_2N_2Cl_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot S)_2NH$ . *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelamid durch Kochen mit 50%iger Essigsäure (ZINCKE, A. 416, 101). Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid durch Schütteln mit 10%igem Ammoniak (Z.). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). *F*: 210° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**Methyl-[4-brom-2-nitro-phenyl]-sulfid**, 4-Brom-2-nitro-thioanisol  $C_7H_6O_2NBrS = O_2N \cdot C_6H_4Br \cdot S \cdot CH_3$  (S. 342). *B.* Aus o-Nitro-thioanisol und ca. 1 Mol Brom in starker Essigsäure auf dem Wasserbad (CLAASZ, B. 45, 1022). — Gelbe Nadeln (aus 60%igem Alkohol). *F*: 130–131°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, leicht in Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin.

**2,4-Dinitro-thiophenol**, 2,4-Dinitro-phenylmercaptan  $C_6H_4O_2N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot SH$  (S. 342). *B.* Aus [2,4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid und  $H_2S$  in verdünnter wäßriger Lösung (ZINCKE, WEISSFENNING, J. pr. [2] 85, 216).

**Methyl-[2,4-dinitro-phenyl]-sulfid**, 2,4-Dinitro-thioanisol  $C_7H_6O_2N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_3$  (S. 343). *B.* Aus 2,4-Dinitro-thiophenol, Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 336).

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 148 Anm.

**Methyl-[2,4-dinitro-phenyl]-sulfoxyd**  $C_7H_5O_2N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Aus 2,4-Dinitro-thioanisol und der berechneten Menge  $CrO_3$  oder Wasserstoffperoxyd in Eisessig (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 337). — Goldglänzende Blättchen (aus Essigsäure). F: 159°.

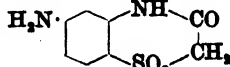
**Methyl-[2,4-dinitro-phenyl]-sulfon**  $C_7H_5O_3N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[2,4-dinitro-phenyl]-sulfid und überschüssigem  $CrO_3$  in Eisessig (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 337). Bei längerem Erwärmen von [2,4-Dinitro-phenylsulfon]-essigsäure mit verd. Essigsäure (CLAASZ, B. 45, 755). — Nadeln oder Stäbchen (aus Eisessig). F: 184° (Zers.) (F., B., SCH., 185° (C.)). Leicht löslich in Aceton, unlöslich in Äther und Wasser (C.).

**2,4,2',4'-Tetranitro-diphenylsulfid**  $C_{12}H_8O_4N_4S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$  (S. 343). B. Neben 2,4,2',4'-Tetranitro-diphenyldisulfid aus 4-Chlor- oder 4-Brom-1,3-dinitrobenzol und  $Na_2S_2O_3$  in verd. Alkohol (TWISS, Soc. 105, 1678; vgl. AGFA, D. R. P. 94077; *Frdl.* 4, 1058). Zur Bildung aus 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol und Kaliumxanthogenat (BLANKSMA, R. 30, 408) vgl. BORSCHKE, RANTSCHOFF, A. 379, 161 Anm.; TALEN, R. 47, 786. Aus [2,4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid und  $H_2S$  in 90%igem Alkohol (ZINCKE, WEISSFENNING, J. pr. [2] 85, 216). — Hellgelbe Blättchen (aus Essigsäure). F: 193—194° (B., R.).

**2,4-Dinitro-1-rhodan-benzol**, **2,4-Dinitro-phenylrhodanid**  $C_7H_5O_2N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CN$  (S. 343). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden 6-Oxy-2,5-diamino-benzthiazol, an Kupferkathoden zunächst 6-Nitro-3-rhodan-4-amino-phenol, bei weiterer Reduktion 3-Rhodan-4,6-diamino-phenol (FIGHTER, BECK, B. 44, 3643).

**[2,4-Dinitro-phenylmercapto]-essigsäure**, **S-[2,4-Dinitro-phenyl]-thioglykolsäure**  $C_8H_7O_4N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 343). B. Man reduziert 2,4,2',4'-Tetranitro-diphenyldisulfid mit  $Na_2S$  und  $NaOH$  in verd. Alkohol zu 2,4-Dinitro-thiophenol und kondensiert dieses mit Chloressigsäure (CLAASZ, B. 45, 754). — Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, löslich in Äther und Wasser. Die Lösungen sind braungelb gefärbt.

**[2,4-Dinitro-phenylsulfon]-essigsäure**  $C_8H_7O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [2,4-Dinitro-phenylmercapto]-essigsäure durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Wasserbadtemperatur (CLAASZ, B. 45, 754) oder mit  $KMnO_4$  bei Gegenwart von  $MgSO_4$  in Wasser bei 10—15° (C., D. R. P. 256342; C. 1913 I, 865; *Frdl.* 11, 160). — Wurde nicht kristallinisch erhalten. — Geht bei längerem Erwärmen mit verd. Essigsäure in Methyl-[2,4-dinitro-phenyl]-sulfon über. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 6-Amino-sulfazon (s. nebenst. Formel). — Bleisalz. Gelbe, bitterschmeckende Nadeln (aus Eisessig + Methanol).



**2,4,2',4'-Tetranitro-diphenyldisulfid**  $C_{12}H_8O_4N_4S_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$  (S. 344). B. Neben 2,4,2',4'-Tetranitro-diphenylsulfid aus 4-Chlor- oder 4-Brom-1,3-dinitrobenzol und  $Na_2S_2O_3$  in verd. Alkohol (TWISS, Soc. 105, 1678). Aus 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol durch Kochen mit Kaliumxanthogenat und Natriumacetat in Alkohol (MARON, FOX, B. 47, 2782). — Darstellung aus 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol und  $Na_2S_2$  in Alkohol: CLAASZ, B. 45, 753; FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 335. — Verpufft bei 280° (F., B., SCH.; M., F.) bzw. bei 303° (C.). Löslich in Nitrobenzol und Pyridin (C.). — Einw. von Brom in  $CCl_4$ : JACKSON, WHITMORE, Am. Soc. 37, 1927.

S. 344, Z. 13 v. o. statt „1,2-dinitro-benzol“ lies „1,3-dinitro-benzol“.

**2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-diphenylsulfid**, **Dipikrylsulfid**  $C_{12}H_4O_6N_6S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$  (S. 344). B. Durch Erwärmen von 2 Mol Pikrylchlorid mit 1 Mol  $Na_2S_2O_3$  in verd. Alkohol (TWISS, Soc. 105, 1675) oder in Alkohol bei Gegenwart von  $MgCO_3$  (Sprengstoff-A.G. Carbonit, D. R. P. 275037; C. 1914 II, 97; *Frdl.* 11, 1193). — F: 226° (Tw.), 230—232° (H. KAST, Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1921], S. 284). Entzündet sich beim Erhitzen auf etwa 320° (KAST); verpufft bei 290°; ist unlöslich in Wasser und wird durch Kochen mit Wasser oder Sodalösung nicht verändert (Sp.-A.-G. Carbonit, D. R. P. 286543; C. 1915 II, 571). Wird durch  $KMnO_4$  in konz. Salpetersäure nicht verändert; gibt mit  $CrO_3$  in Salpetersäure (D: 1,49) Dipikrylsulfon (VAN DUIN, VAN LENNEP, R. 39, 160; vgl. Sp.-A.-G. Carbonit, D. R. P. 269826; C. 1914 I, 723). — Verwendung als Sprengstoff: Sp.-A.-G. Carbonit, D. R. P. 286543; v. D., BRACKMANN, C. 1919 IV, 163; KAST.

**2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-diphenylsulfon**, **Dipikrylsulfon**  $C_{12}H_4O_7N_6S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . B. Durch Oxydation von Dipikrylsulfid mit  $CrO_3$  in Salpetersäure (D: 1,49) (VAN DUIN, VAN LENNEP, R. 39, 160; vgl. Sprengstoff-A.-G. Carbonit, D. R. P. 269826; C. 1914 I, 723). — Gelbliche Kristalle (aus Alkohol + Aceton). Verpufft bei 250—255° (Sp.-A.-G. Carbonit); F: 307° (korr.; Bad auf 250° vorgewärmt) (VAN D., VAN L.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol; wird beim Kochen mit Wasser oder Sodalösung nicht verändert (Sp.-A.-G. Carbonit). — Eignung als Sprengstoff: Sp.-A.-G. Carbonit; H. KAST, Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1921], S. 284.

*Selenanalogon des Phenols und seine Derivate.*

**Selenophenol, Phenylselenmercaptan**  $C_6H_5Se = C_6H_5 \cdot SeH$  (S. 345). B. Durch Reduktion von Diphenyldiselenid mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge (LESSER, WEISS, B. 47, 2522). — Gibt mit diazotierter Anthranilsäure eine Diazoverbindung, die beim Aufbewahren oder beim Erwärmen in Diphenylselenid-carbonsäure-(2) übergeht.

**Diphenylselenid**  $C_{12}H_{10}Se = (C_6H_5)_2Se$  (S. 345). B. Neben Diphenyldiselenid aus Phenylmagnesiumbromid und  $Se_2Cl_2$  (STRECKER, WILLING, B. 48, 200) oder  $Se_2Br_2$  (PIERONI, BALDUZZI, G. 45 II, 109). Aus Phenylmagnesiumbromid und  $SeOCl_2$  (ST., WL., B. 48, 205). Aus Diphenyldiselenid bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (KRAFFT, LYONS, B. 27, 1763; PR., B.). Durch Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Alkaliseleniden, Alkalidiseleniden (LESSER, WEISS, B. 47, 2521) und Alkalipolyseleniden (SCHÖLLER, B. 52, 1518). — Durch wiederholtes Ausfrieren mit Aceton- $CO_2$ -Gemisch gereinigtes Diphenylselenid bildet Nadeln; F:  $2,5^\circ$  (PASCAL, Bl. [4] 11, 1032).  $D_4^{20}$ : 1,338;  $n_D^{20}$ : 1,6478 (PA., C. r. 156, 1905). Thermische Analyse der Systeme mit Diphenylsulfid (Eutektikum bei  $-28,7^\circ$  und 5 Gew.-% Diphenylselenid) und mit Diphenyltellurid: PA., Bl. [4] 11, 1033. — Gibt beim Erhitzen mit Selen Diphenyldiselenid (KRAFFT, LYONS, B. 27, 1762). —  $2C_{12}H_{10}Se + PtCl_2$  (FRITZMANN, Z. anorg. Ch. 78, 250):  $\alpha$ -Form: rote Krystalle; F:  $180^\circ$ ; leicht löslich in Chloroform.  $\beta$ -Form: hellrote Krystalle; F:  $178-179^\circ$ ; schwer löslich in Chloroform. Beide Formen sind fast unlöslich in Äther und Alkohol.

**Diphenyldiselenid**  $C_{12}H_{10}Se_2 = C_6H_5 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_5$  (S. 346). B. Neben Diphenylselenid bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit  $Se_2Cl_2$  (STRECKER, WILLING, B. 48, 200) oder  $Se_2Br_2$  (PIERONI, BALDUZZI, G. 45 II, 109). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol (KRAFFT, LYONS, B. 27, 1763) oder mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge (LESSER, WEISS, B. 47, 2522) Selenophenol. Liefert mit Brom in Äther Diphenyldiselenid-tetrabromid (ST., WL.).

**Diphenyldiselenid-tetrabromid**  $C_{12}H_{10}Br_4Se_2 = (C_6H_5)_2Se_2Br_4$ . B. Aus Diphenyldiselenid und 2 Mol Brom in Äther (STRECKER, WILLING, B. 48, 201). — Rote Nadeln (aus Äther). F:  $111^\circ$ . — Gibt mit Alkalien Diphenyldiselenid zurück.

**2-Nitro-selenophenol, o-Nitro-selenophenol**  $C_6H_4O_2NSe = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SeH$ . B. Aus o-Chlor-nitrobenzol und  $NaSeH$  in verd. alkoh. Lösung (BAUER, B. 46, 95). Aus o-Nitrophenylselenocyanid durch Einw. von Alkalien (B.). Aus 2,2'-Dinitro-diphenyldiselenid durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (B.). — Wurde nicht isoliert. Die alkalischen Lösungen sind violett und scheiden auch in Wasserstoffatmosphäre nach kurzer Zeit 2,2'-Dinitro-diphenyldiselenid aus.  $Na_2S_2O_4$  reduziert zu o-Amino-selenophenol. — Bleisalz. Orangefarbener Niederschlag. Löslich in Natronlauge mit violetter Farbe.

**2-Nitro-phenylselenocyanat, o-Nitro-phenylselenocyanid**  $C_7H_4O_2N_2Se = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot CN$ . B. Aus diazotiertem o-Nitro-anilin und Kaliumselenocyanat in schwach essigsaurer Lösung (BAUER, B. 46, 94; Höchster Farbw., D. R. P. 255982; C. 1918 I, 671; Frdl. 11, 1123). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $142^\circ$  (B.),  $144-145^\circ$  (H. F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin (B.; H. F.). — Gibt mit Natronlauge das Natriumsalz des o-Nitro-selenophenols (B.).

**2,2'-Dinitro-diphenyldiselenid**  $C_{12}H_8O_4N_4Se_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus o-Nitro-selenophenol durch spontane Oxydation in alkalischer Lösung (BAUER, B. 46, 95). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F:  $209^\circ$ . Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Äther. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge o-Nitro-selenophenol.

**3-Nitro-phenylselenocyanat, m-Nitro-phenylselenocyanid**  $C_7H_4O_2N_2Se = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot CN$ . B. Aus diazotiertem m-Nitro-anilin und Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (PYMAN, Soc. 115, 172). — Wurde nicht rein erhalten. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol 3,3'-Diamino-diphenyldiselenid.

**3,3'-Dinitro-diphenyldiselenid**  $C_{12}H_8O_4N_4Se_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Durch Reduktion von m-Nitro-benzolseleninsäure mit  $NaHSO_2$  in siedendem Wasser (PYMAN, Soc. 115, 170). — Gelbe Spieße (aus Äther). F:  $83^\circ$  (korr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther. — Gibt mit  $Na_2S$  in alkal. Lösung 3,3'-Diamino-diphenyldiselenid.

**4-Nitro-selenophenol, p-Nitro-selenophenol**  $C_6H_4O_2NSe = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SeH$ . B. Aus p-Nitrophenylselenocyanid und Natronlauge (BAUER, B. 46, 95). — Wurde nicht isoliert. Die Lösung des Natriumsalzes ist braunrot; das Bleisalz ist orange-gelb.

**4-Nitro-phenylselenocyanat, p-Nitro-phenylselenocyanid**  $C_7H_4O_2N_2Se = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot CN$ . B. Aus diazotiertem p-Nitro-anilin und Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (BAUER, B. 46, 95). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F:  $135^\circ$ . — Gibt mit Natronlauge eine braunrote Lösung von p-Nitro-selenophenol-natrium.

**2,4-Dinitro-selenophenol**  $C_6H_4O_2N_2Se = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot SeH$ . *B.* Aus 2,4-Dinitro-phenylselenocyanat durch Kochen mit Sodälösung oder Natronlauge (FROMM, MARTIN, A. 401, 181). — Wurde nicht isoliert. Die braunrote alkalische Lösung gibt bei der Einw. von Luftsauerstoff 2,4,2',4'-Tetranitro-diphenyldiselenid. Durch aufeinanderfolgende Einw. von  $Na_2S_2O_4$  und Benzoylchlorid entsteht 5-Benzoylamino-2-phenyl-benzoxazol(?) (Syst. No. 4345).

**2,4,2',4'-Tetranitro-diphenyldiselenid**  $C_{12}H_8O_4N_4Se_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot Se \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . *B.* Aus 4-Brom-1,3-dinitro-benzol und  $\frac{1}{2}$  Mol Kaliumselenosulfat in verd. Alkohol (TWISS, Soc. 105, 1677). — Goldgelbe Nadeln (aus Essigester + Alkohol). Wird beim Erwärmen erst orangefarben, gegen  $180^\circ$  gelblich. F:  $194^\circ$ ; zersetzt sich bei etwa  $240^\circ$  und explodiert bei höherer Temperatur.

**2,4-Dinitro-phenylselenocyanat, 2,4-Dinitro-phenylselenocyanid**  $C_6H_4O_2N_2Se = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot Se \cdot CN$ . *B.* Aus 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol und Kaliumselenocyanat in Alkohol (FROMM, MARTIN, A. 401, 181). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F:  $163^\circ$ . — Wird durch konz. Salpetersäure nicht angegriffen, durch konz. Schwefelsäure unter Abscheidung von Selen zersetzt. Gibt mit Alkalien 2,4-Dinitro-selenophenol.

**2,4,2',4'-Tetranitro-diphenyldiselenid**  $C_{12}H_8O_4N_4Se_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . *B.* Aus 4-Brom-1,3-dinitro-benzol und 2 Mol Kaliumselenosulfat in verd. Alkohol (TWISS, Soc. 105, 1677). Durch Behandeln von 2,4-Dinitro-phenylselenocyanat mit Natronlauge oder Sodälösung und Oxydation des entstandenen 2,4-Dinitro-selenophenols mit Luftsauerstoff (FROMM, MARTIN, A. 401, 182). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F:  $264-265^\circ$  (F., M.); zersetzt sich bei höherer Temperatur (Tw.). Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (F., M.).

**2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-diphenylselenid, Dipikrylselenid**  $C_{12}H_4O_{12}N_6Se = (O_2N)_2C_6H_2 \cdot Se \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . *B.* Aus Pikrylchlorid und Kaliumselenosulfat in verd. Alkohol bei Gegenwart von  $Na_2CO_3$  (TWISS, Soc. 105, 1676). — Schwach braunes Krystallpulver (aus Äthylacetat + Alkohol). Schmilzt oberhalb  $240^\circ$  unter Explosion und Abscheidung von Selen. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Essigester oder Eisessig.

#### *Telluranalogon des Phenols und seine Derivate.*

**Tellurophenol**  $C_6H_5Te = C_6H_5 \cdot TeH$ . *B.* Neben viel Diphenyltellurid bei der Reduktion von Diphenylditellurid mit Natrium und Alkohol unter Luftausschluß (LEDERER, B. 48, 1349). —  $C_6H_5 \cdot Te \cdot HgCl$ . Gelb, amorph. Zersetzt sich von  $90^\circ$  ab. Schwer löslich in Methanol.

**Diphenyltellurid**  $C_{12}H_{10}Te = (C_6H_5)_2Te$  (S. 347). *B.* Bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumhalogeniden mit  $TeCl_2$ ,  $TeBr_2$  oder  $TeI_2$  (neben etwas Diphenylditellurid) (LEDERER, B. 48, 1347), sowie mit  $TeCl_4$  (neben Triphenyltelluroniumsalzen) (L., C. r. 151, 611; B. 44, 2289) und mit Triphenyltelluroniumsalzen (L., B. 44, 2291). Bei der Reduktion von Diphenylditellurid mit Natrium und Alkohol (L., B. 48, 1349). — Nadeln. F:  $4,2^\circ$  (PASCAL, Bl. [4] 11, 1032).  $Kp_{14}$ :  $182^\circ$  (L., B. 48, 1348).  $D_4^{20}$ : 1,572;  $n_D^{20}$ : 1,6911 (P., C. r. 156, 1906). Thermische Analyse der Systeme mit Diphenylsulfid (Eutektikum bei  $-30,7^\circ$  und 16,6 Gew.-% Diphenyltellurid) und mit Diphenylselenid (Eutektikum bei  $-4,2^\circ$  und 19,6 Gew.-% Diphenyltellurid): P., Bl. [4] 11, 1034. — Gibt mit Methyljodid Methyltriphenyltelluroniumjodid (L., A. 399, 262) und reagiert analog mit Bromessigsäure,  $\alpha$ -Brom-propionsäure,  $\alpha$ -Brom-buttersäure und deren Estern (L., B. 46, 1359, 1810; 48, 1945), während sich bei der Einw. von Äthyljodid kein Telluroniumsalz isolieren läßt (L., A. 399, 268). —  $C_{12}H_{10}Te + HCl$ . Krystalle. F:  $233-234^\circ$  (L., C. r. 151, 612). —  $C_{12}H_{10}Te + HgCl_2$ . Nadeln. Schmilzt, aus Eisessig krystallisiert, bei  $160-161^\circ$ , aus Alkohol schnell krystallisiert, bei  $158^\circ$  (L., B. 47, 278). —  $C_{12}H_{10}Te + HgCl_2 + 5C_2H_5 \cdot OH$ . Asbestartige Fasern (aus Alkohol bei langsamer Krystallisation). Sintert bei  $115^\circ$ , verharzt bei  $130^\circ$  (L., B. 47, 278). —  $C_{12}H_{10}Te + HgBr_2$ . Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F:  $148^\circ$  (L., B. 48, 1423). —  $C_{12}H_{10}Te + HgI_2$ . Goldgelbe Nadeln. Schmilzt, aus Alkohol krystallisiert, bei  $146^\circ$ , aus Eisessig krystallisiert, bei  $141-142^\circ$  (L., B. 48, 1423).

**Diphenyltelluroxyd**  $C_{12}H_{10}OTe = (C_6H_5)_2TeO$  und salzartige Derivate (S. 347). *B.* (Durch Einw. ... (KRAFFT, LYONS, B. 27, 1770); vgl. LEDERER, A. 391, 337). — Scheidet sich aus wäßr. Lösungen in Form eines Hydrats aus, das an der Luft allmählich in Diphenyltelluroxyd übergeht. Schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, unzersetzt bei  $192-193^\circ$ , aus Xylol umkrystallisiert, unter Zersetzung bei  $187^\circ$ . Durch Einw. von Luft auf heiße Lösungen entsteht eine oberhalb  $250^\circ$  schmelzende Substanz.

Salze vom Typus  $(C_6H_5)_2Te(Ac) \cdot OH$ .  $C_{12}H_{11}OClTe = (C_6H_5)_2TeCl \cdot OH$ . *B.* Aus Diphenyltelluridichlorid beim Kochen mit Wasser (LEDERER, A. 391, 337). F:  $233-234^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Kryoskopisches Verhalten in Alkohol und Chloroform: L. Geht bei  $145-150^\circ$  in das Salz  $[(C_6H_5)_2TeCl]_2O$  (S. 166) über. Liefert mit Ammoniak Diphenyltelluroxyd. —  $C_{12}H_{11}OBrTe = (C_6H_5)_2TeBr \cdot OH$ . *B.* Aus Diphenyltelluridibromid und heißem Wasser oder aus  $(C_6H_5)_2TeCl$ .



OH und KBr (L., A. 391, 334). Krystalle (aus Methanol). F: 264–265°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methanol. Geht bei 160–170° in das Salz  $[(C_6H_5)_2TeBr]_2O$  (s. u.) über. —  $C_{12}H_{22}O_2Te = (C_6H_5)_2TeI \cdot OH$ . B. Aus dem entsprechenden Bromid oder Chlorid über und KI (L., A. 391, 336). Gelbe mikroskopische Säulen (aus Methanol). Sintert bei 199°; F: 214–215°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Alkohol und Wasser. Geht bei 180° in das Salz  $[(C_6H_5)_2TeI]_2O$  (s. u.) über.

Salze vom Typus  $(C_6H_5)_2TeAc$ . Diphenyltelluridichlorid  $C_{12}H_{10}Cl_2Te = (C_6H_5)_2TeCl$  (S. 347). B. Man unterschichtet eine Lösung von Diphenyltellurid in Äther mit starker Salzsäure und leitet Sauerstoff durch (LEDERER, A. 391, 331). Prismen (aus absol. Alkohol). F: 160–161°. Sehr leicht löslich in Methanol und Chloroform, schwer in Benzol und Ligroin. Bleibt beim Erhitzen auf 280° in  $CO_2$ -Atmosphäre unverändert. Liefert beim Kochen mit Wasser das Salz  $(C_6H_5)_2TeCl \cdot OH$ . — Diphenyltelluridibromid  $C_{12}H_{10}Br_2Te = (C_6H_5)_2TeBr$  (S. 347). B. Durch Einw. von Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff auf Diphenyltellurid (L., A. 391, 334). — Diphenyltelluriddijodid  $C_{12}H_{10}I_2Te = (C_6H_5)_2TeI$ . B. Aus Diphenyltellurid und Jod in Äther (L., A. 391, 336; vgl. C. r. 151, 612). Bordeauxrote Krystalle (aus Chloroform). F: 237–238° (Zers.). Sehr wenig löslich in Benzol, Alkohol, Ligroin und heißem Wasser. —  $C_{12}H_{10}O_2N_2Te = (C_6H_5)_2Te(NO_2)_2$ . B. Aus Diphenyltellurid oder Diphenyltelluroxyd und Salpetersäure (D: 1,2) (L., B. 49, 1083). Prismen (aus Chloroform). F: 160° bei schnellem Erhitzen. Leicht löslich in Benzol und absol. Alkohol, kaum in Ligroin und  $CCl_4$ . Gibt mit Wasser das Salz  $[(C_6H_5)_2Te(NO_2)]_2O$  (s. u.).

Salze vom Typus  $[(C_6H_5)_2TeAc]_2O$ .  $C_{24}H_{20}OCl_2Te_2 = [(C_6H_5)_2TeCl]_2O$ . B. Aus dem Salz  $(C_6H_5)_2TeCl \cdot OH$  bei 145–150° (LEDERER, A. 391, 333). F: 233–234°. Schwer löslich in Chloroform. —  $C_{24}H_{20}OBr_2Te_2 = [(C_6H_5)_2TeBr]_2O$ . B. Aus dem Salz  $(C_6H_5)_2TeBr \cdot OH$  bei 160–170° (L., A. 391, 335). F: 264–265°. Schwer löslich in Methanol. —  $C_{24}H_{20}OI_2Te_2 = [(C_6H_5)_2TeI]_2O$ . B. Aus dem Salz  $(C_6H_5)_2TeI \cdot OH$  bei langsamem Erwärmen auf 180° (L., A. 391, 337). F: 216–217°. Kaum löslich in Chloroform. —  $C_{24}H_{20}O_2N_2Te_2 = [(C_6H_5)_2Te(NO_2)]_2O$ . B. Aus dem Salz  $(C_6H_5)_2Te(NO_2)_2$  beim Umkrystallisieren aus Wasser (L., B. 49, 1083). Prismen. F: 223–224°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser. Wird durch  $SO_2$  zu Diphenyltellurid reduziert. Geht beim Umkrystallisieren aus Eisessig in das Salz  $(C_6H_5)_2Te(NO_2)_2$  über.

Methylphenyltelluroniumhydroxyd  $C_{13}H_{14}O_2Te = (C_6H_5)_2Te(CH_3) \cdot OH$ . B. Die Methyljodid-Verbindung des Jodids entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf Diphenyltellurid; man erhält die freie Base durch Behandlung des Jodids mit  $Ag_2O$  in Wasser (LEDERER, A. 399, 262, 267). — Äußerst hygroskopische blasige Masse von an Piperidin oder Pyrrolidin erinnerndem Geruch. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch und fällt aus Lösungen von  $CuSO_4$ ,  $FeCl_3$  oder  $ZnCl_2$  die Hydroxyde aus. Beim Kochen mit konz.  $NH_4Cl$ -Lösung wird Ammoniak entwickelt. Die Base gibt in Wasser mit  $CO_2$  ein nur in wäßr. Lösung beständiges Carbonat. —  $C_{13}H_{13}Te \cdot Cl$ . F: 129–130° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Chloroform. —  $C_{13}H_{13}Te \cdot Br$ . Säulen (aus Wasser). F: 137–138°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. —  $C_{13}H_{13}Te \cdot I$ . Nadeln (aus Wasser). F: 123–124° (Zers.; Bad auf 110° vorerhitzt). Sehr leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. Wird bei längerem Erwärmen auf 60° sowie beim Erwärmen mit Alkohol oder mit Dimethylanilin in Diphenyltellurid und Methyljodid gespalten. — Methyljodid-Verbindung des Jodids  $C_{13}H_{13}Te \cdot I + CH_3I$ . Nadeln. Gibt bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 60° oder bei längerer Berührung mit Äther 1 Mol  $CH_3I$  ab. —  $(C_{13}H_{13}Te)_2CrO_4$ . Hellorange-rote Nadeln (aus Wasser). F: 151°. —  $(C_{13}H_{13}Te)_2CrO_7$ . Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich von 153° ab. —  $C_{13}H_{13}Te \cdot NO_2$ . Tafeln (aus Wasser). F: 168–169°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Schuppen (aus Wasser). F: 149–150° nach vorherigem Sintern. —  $C_{13}H_{13}Te \cdot Cl + HgCl_2$ . Nadeln (aus Wasser). F: 135–136°. —  $2 C_{13}H_{13}Te \cdot Cl + PtCl_4$ . Mikroskopische Plättchen (aus Wasser). F: 157–158°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Pikrat  $C_{13}H_{13}Te \cdot O \cdot C_6H_4O_2N_3 + H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). F: 93–94°. Schwer löslich in heißem Wasser.

Triphenyltelluroniumhydroxyd  $C_{15}H_{14}O_2Te = (C_6H_5)_3Te \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht durch Umsetzung der aus 5 Mol Phenylmagnesiumbromid und 1 Mol  $TeCl_4$  in Äther erhaltenen Triphenyltelluroniumsalze mit KI (LEDERER, C. r. 151, 611; B. 44, 2289); man erhält die freie Base durch Umsetzung des Jodids mit  $Ag_2O$  in siedendem Wasser (L., B. 48, 1948). — Amorph. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. Das Chlorid gibt mit Phenylmagnesiumbromid Diphenyltellurid und Diphenyl. —  $C_{15}H_{13}Te \cdot Cl$ . Nadeln (aus absol. Alkohol und Äther). F: 244–245°. Unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. —  $C_{15}H_{13}Te \cdot Br$ . Nadeln (aus Wasser). F: 259–260°. Unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Methanol und Chloroform. —  $C_{15}H_{13}Te \cdot I$ . Nadeln (aus Wasser). F: 247–249°. Unlöslich in Ligroin, Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform. — Pikrat  $C_{15}H_{13}Te \cdot O \cdot C_6H_4O_2N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

**Carboxymethyl-diphenyl-telluroniumhydroxyd**, Base des Diphenyltelluretins  $C_{16}H_{14}O_3Te = (C_6H_5)_2Te(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von  $Ag_2O$  in Wasser auf Carboxymethyldiphenyltelluroniumbromid (s. u.) oder auf das Bromid des Methylsters (s. u.) oder Äthylesters (s. u.) (LEDERER, B. 46, 1362). — Nadeln. Sintert bei  $100^\circ$ ; F:  $117-118^\circ$ . Löslich in warmem Chloroform, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther. —  $C_{16}H_{13}O_3Te \cdot Br$ . B. Aus Diphenyltellurid und Bromessigsäure in Äther (L., B. 46, 1361). Sofort zerfließende Tafeln (aus Chloroform).

**Methylester**, Carbomethoxymethyl-diphenyl-telluroniumhydroxyd  $C_{18}H_{18}O_3Te = (C_6H_5)_2Te(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Das Bromid entsteht aus Diphenyltellurid und Bromessigsäuremethylester (LEDERER, B. 46, 1359). — Beim Schütteln des Bromids mit Silberoxyd in Wasser entsteht die Base des Diphenyltelluretins. —  $C_{18}H_{15}O_3Te \cdot Cl$ . Prismen (aus Wasser). Sintert bei  $109^\circ$ ; F:  $115-116^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform. —  $C_{18}H_{15}O_3Te \cdot Br$ . Säulen (aus Wasser). F:  $105-106^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform. Wird durch siedenden Alkohol in Diphenyltellurid und Bromessigsäuremethylester gespalten. — Chromat. Gelb. Sintert bei  $55^\circ$ , schmilzt bei  $72-73^\circ$ . — Bichromat. Orange gelb. Sintert von  $60^\circ$  ab, schmilzt bei  $115^\circ$ . —  $C_{18}H_{15}O_3Te \cdot Cl + HgCl_2$ . F:  $35-36^\circ$ . — Chloroplatinat. Gelbbraun. Zersetzt sich von  $60^\circ$  ab. — Pikrat  $C_{18}H_{15}O_3Te \cdot O \cdot C_6H_4O_2N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $144-145^\circ$ .

**Äthylester**, Carbäthoxymethyl-diphenyl-telluroniumhydroxyd  $C_{16}H_{16}O_3Te = (C_6H_5)_2Te(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Diphenyltellurid entsteht durch Einw. von Bromessigsäureäthylester das Bromid (LEDERER, B. 46, 1361), durch Einw. von Jodessigsäureäthylester im Licht das Jodid (L., B. 46, 1944). —  $C_{18}H_{17}O_3Te \cdot Br$ . Krystalle. F:  $63-64^\circ$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform. Gibt mit siedendem Wasser Diphenyltellurid und Bromessigsäureäthylester. —  $C_{18}H_{17}O_3Te \cdot I$ . Hellgelb, fein krystallinisch. F:  $110^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Chloroform.

**[ $\alpha$ -Carboxy-äthyl]-diphenyl-telluroniumhydroxyd**  $C_{18}H_{18}O_3Te = (C_6H_5)_2Te(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . — Bromid. B. Aus Diphenyltellurid und  $\alpha$ -Brom-propionsäure bei  $60^\circ$  (LEDERER, B. 46, 1945). Nicht rein erhalten.

**Methylester**, [ $\alpha$ -Carbomethoxy-äthyl]-diphenyl-telluroniumhydroxyd  $C_{19}H_{20}O_3Te = (C_6H_5)_2Te(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . —  $C_{19}H_{17}O_3Te \cdot Br$ . B. Aus Diphenyltellurid und  $\alpha$ -Brom-propionsäuremethylester bei  $50^\circ$  (LEDERER, B. 46, 1811). Pulver (aus Chloroform + Äther). Sintert bei  $105^\circ$ , ist bei  $130^\circ$  geschmolzen. Löslich in kaltem Chloroform, kaum löslich in Wasser; wird durch siedendes Wasser anscheinend zersetzt.

**Äthylester**, [ $\alpha$ -Carbäthoxy-äthyl]-diphenyl-telluroniumhydroxyd  $C_{17}H_{20}O_3Te = (C_6H_5)_2Te(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . —  $C_{17}H_{19}O_3Te \cdot Br$ . B. Aus Diphenyltellurid und  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester bei  $50^\circ$  (LEDERER, B. 46, 1811). Pulver. Sintert bei  $103^\circ$ ; ist gegen  $125^\circ$  geschmolzen. Sehr leicht löslich in Chloroform.

**Propylester**  $C_{18}H_{22}O_3Te = (C_6H_5)_2Te(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . —  $C_{18}H_{21}O_3Te \cdot Br$ . B. Aus Diphenyltellurid und  $\alpha$ -Brom-propionsäurepropylester (LEDERER, B. 46, 1811). Sintert bei  $81^\circ$ , ist bei  $99^\circ$  geschmolzen. Sehr leicht löslich in Chloroform.

**[ $\alpha$ -Carboxy-propyl]-diphenyl-telluroniumhydroxyd**  $C_{19}H_{20}O_3Te = (C_6H_5)_2Te(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . — Bromid. B. In geringer Menge aus Diphenyltellurid und  $\alpha$ -Brom-buttersäure bei  $60^\circ$  (LEDERER, B. 46, 1945). Sintert gegen  $55^\circ$ ; F:  $84-85^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform.

**Äthylester**, [ $\alpha$ -Carbäthoxy-propyl]-diphenyl-telluroniumhydroxyd  $C_{18}H_{22}O_3Te = (C_6H_5)_2Te(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . —  $C_{18}H_{21}O_3Te \cdot Br$ . B. Aus Diphenyltellurid und  $\alpha$ -Brom-buttersäureäthylester bei  $60-70^\circ$  (LEDERER, B. 46, 1946). Amorph. Sintert von  $114^\circ$  ab; F:  $142-143^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform.

**[ $\alpha$ -Carbomethoxy-isopropyl]-diphenyl-telluroniumhydroxyd**  $C_{21}H_{24}O_3Te = (C_6H_5)_2Te(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . —  $C_{21}H_{21}O_3Te \cdot Br$ . B. Aus Diphenyltellurid und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäuremethylester bei  $50^\circ$  (LEDERER, B. 46, 1811). Amorph. Sintert bei  $103^\circ$ , ist bei  $116^\circ$  geschmolzen. Sehr leicht löslich in Chloroform.

**[ $\alpha$ -Carbäthoxy-isopropyl]-diphenyl-telluroniumhydroxyd**  $C_{20}H_{24}O_3Te = (C_6H_5)_2Te(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . —  $C_{20}H_{21}O_3Te \cdot Br$ . B. Aus Diphenyltellurid und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester (LEDERER, B. 46, 1946). Amorph. Sintert gegen  $95^\circ$ , ist gegen  $130^\circ$  geschmolzen. Sehr leicht löslich in Chloroform.

**Diphenylditellurid**  $C_{12}H_{10}Te_2 = C_6H_5 \cdot Te \cdot Te \cdot C_6H_5$ . B. Neben viel Diphenyltellurid aus Phenylmagnesiumhalogeniden und  $TeCl_4$ ,  $TeBr_4$  oder  $TeI_4$  in Äther (LEDERER, B. 46, 1347). — Rote Fasern (aus Äther). F:  $53-54^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol. — Gibt mit  $65\%$ iger Salpetersäure auf dem Wasserbad Benzotellurinsäure. Liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol Tellurophenol und viel Diphenyltellurid.



**Bis-[4-chlor-phenyl]-telluroxyd, 4,4'-Dichlor-diphenyltelluroxyd**  $C_{12}H_8OCl_2Te = (C_6H_4Cl)_2TeO$ . Bromid, Bis-[4-chlor-phenyl]-tellurididibromid  $C_{12}H_8Cl_2Br_2Te = (C_6H_4Cl)_2TeBr_2$ . B. Man setzt p-Chlor-phenylmagnesiumbromid mit  $TeBr_2$  um und behandelt das entstandene Tellurid mit Brom (LEDERER, B. 49, 2002). Krystalle (aus Benzin + Benzol). F: 184—185°. Löslich in Benzol, Chloroform und  $CS_2$ , sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Benzin.

**Bis-[4-brom-phenyl]-telluroxyd, 4,4'-Dibrom-diphenyltelluroxyd**  $C_{12}H_8OBr_2Te = (C_6H_4Br)_2TeO$ . Bromid, Bis-[4-brom-phenyl]-tellurididibromid  $C_{12}H_8Br_2Te = (C_6H_4Br)_2TeBr_2$ . B. Neben [4-Brom-phenyl]-[4'-brom-diphenyl]-tellurid-dibromid durch Umsetzung von p-Brom-phenylmagnesiumbromid mit  $TeBr_2$  und Behandlung der entstandenen Telluride mit Brom (LEDERER, B. 49, 2003). Gelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 195—196°. Sehr leicht löslich in warmem Benzol und  $CCl_4$ , löslich in  $CS_2$  und Chloroform, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Benzin.

## 2. Oxy-Verbindungen $C_7H_8O$ .

Über Vorkommen von Kresolen im Steinkohlen-Urteer vgl. H. STRACHE, R. LANT, Kohlenchemie [Leipzig 1929], S. 382.

**Bildung von Kresolen bei der Destillation von Ahorn-Holzteer:** PIEPER, ACREE, HUMPHREY, C. 1918 I, 493; bei der Destillation von Zellstoff und Stärke: SARASIN, C. 1918 II, 528. Über die Gewinnung von Kresolen aus Steinkohle vgl. z. B. LINDET, C. 1919 IV, 634; GLUUD, BREUER, C. 1919 IV, 913; COX u. a., C. 1919 IV, 1071.

**Trennung der Kresole voneinander.** Das nach dem Abdestillieren von o-Kresol aus Rohkresol verbleibende Gemisch von ca. 60% m-Kresol und ca. 40% p-Kresol kann folgendermaßen getrennt werden: Man behandelt es mit 1,1 Tl. 90%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, wodurch die Hauptmenge des m-Kresols in m-Kresol-sulfonsäure übergeht, die dann durch Destillation mit Wasserdampf zerlegt wird, während p-Kresol unangegriffen bleibt (SCHÜLKE & MAYR, D. R. P. 268780; C. 1914 I, 313; *Frdl.* 11, 179). Oder man erwärmt mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf 40—100°, wobei m-Kresol vollständig, p-Kresol zum Teil sulfuriert wird; durch mäßiges Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser läßt sich m-Kresol-sulfonsäure abscheiden (HOFFMANN-LA ROCHE, D. R. P. 245892; C. 1912 I, 1523; *Frdl.* 10, 148). Die so erhaltenen m-Kresol-Präparate enthalten etwa 8—10% Verunreinigungen; sie können durch Wiederholen der obigen Operationen noch weiter gereinigt werden (SCHÜLKE & MAYR; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247272; C. 1912 II, 165; *Frdl.* 11, 177). Von p-Kresol-sulfonsäure freie m-Kresol-sulfonsäure erhält man, wenn man das Kresolgemisch mit der zur Sulfurierung von m-Kresol erforderlichen Menge ca. 80%iger Schwefelsäure bei 35° unter 30 mm Druck behandelt; man führt die entstandene m-Kresol-sulfonsäure in das Natriumsalz über und treibt das unangegriffene p-Kresol mit Wasserdampf ab (TERRISSE, D. R. P. 281054; C. 1915 I, 74; *Frdl.* 12, 160). Behandelt man das 60% m-Kresol enthaltende Gemisch unter Kühlen mit 0,6 Mol Sulfurylchlorid oder 0,6 Mol Chlor, so wird fast ausschließlich m-Kresol chloriert; man trennt das Gemisch von Chlor-m-kresol und unverändertem p-Kresol durch fraktionierte Destillation (RASCHIG, D. R. P. 232071; C. 1911 I, 854; *Frdl.* 10, 150). Behandelt man die aus dem Kresolgemisch erhaltenen neutralen Kresol-calciumsalze mit mäßig überhitztem Wasserdampf, so wird nur das Calciumsalz des m-Kresols zersetzt, während das Calciumsalz des p-Kresols unverändert zurückbleibt (TERRISSE, DESSOULAVY, D. R. P. 267210; C. 1913 II, 2087; *Frdl.* 11, 178). Über die Trennung der Kresole als Kresoxyessigsäuren vgl. GLUUD, BREUER, C. 1919 IV, 914. Über die Gewinnung von o- und p-Kresol aus den entsprechenden Kresoxyessigsäuren vgl. FISCHER, GLUUD, C. 1919 IV, 1052.

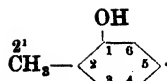
Trennung der Kresole von Phenol s. S. 70.

**Giftwirkung und Desinfektionskraft der Kresole:** A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch d. experim. Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 913—924. Über kresolhaltige Desinfektionsmittel vgl. z. B. NEUFELD, SCHIEMANN, C. 1918 I, 765; ARNOULD, C. 1921 IV, 551.

**Verwendung von Phosphorsäure-tri-äthylester aus Rohkresol als Extraktionsmittel und als Schmierölersatz:** Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 284440, 288448; C. 1915 II, 55, 1063. Zur Herstellung künstlicher Harze durch Kondensation von Rohkresol mit Formaldehyd vgl. z. B. KNOLL & Co., D. R. P. 219209; C. 1910 I, 973; *Frdl.* 9, 1120; ALBERT, BEREND, D. R. P. 254411, 269659; C. 1913 I, 351; 1914 I, 592; *Frdl.* 11, 849, 852; J. SCHIEBER, K. SANDIG, Die künstlichen Harze [Stuttgart 1929].

**Prüfung von Rohkresol:** Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 187. Über die Bestimmung von Kresol in wäBr. Lösungen oder Emulsionen vgl. z. B. FINCKE, C. 1918 II, 1089.

1. *o*-Oxy-toluol, *o*-Kresol  $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 349).  
Stellungsbezeichnung in den von „*o*-Kresol“ abgeleiteten Namen:



V. u. B. *o*-Kresol findet sich im Tieftemperaturteer der Steinkohle (GLUUD, BREUER, C. 1919 IV, 913; PIOTET, A. ch. [9] 10, 284). Ist im Torfkoksteer enthalten (BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, Z. ang. Ch. 27, 72). Entsteht in geringer Menge aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2) bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 220—250° (SKITA, RITTER, B. 44, 673). Bei der Reduktion von Salicylaldehyd mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLEMMENSEN, B. 47, 60). Über die Gewinnung aus Rohkresol s. S. 168.

#### Physikalische Eigenschaften.

Zur Polymorphie vgl. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen [Leipzig 1903], S. 267; BRIDGMAN, Phys. Rev. [2] 3 [1914], 180. Geruch: CLEMMENSEN, B. 47, 61. E: 30,45° (DAWSON, MOUNTFORD, Soc. 113, 925); F: 30,75—30,78° (Br., Phys. Rev. [2] 3 [1914], 184). Schmelzpunkt unter hohen Drucken: Br.; TA.  $K_{p50}$ : 194,7°;  $K_{p90}$ : 192,5°;  $K_{p70}$ : 190,5°;  $K_{p70}$ : 187,5°;  $K_{p90}$ : 181,8°;  $K_{p50}$ : 175,7°;  $K_{p40}$ : 168,2° (FOX, BARKER, J. Soc. chem. Ind. 37 T [1918], 271);  $K_{p70}$ : 191,5° (korr.) (MASSE, LEROUX, C. r. 163, 361; Bl. [4] 21, 3);  $K_{p70}$ : 189,3° (CLEMMENSEN, B. 47, 60). Kritische Temperatur: 422,3° (RADICE s. bei GUYE, MALLET, Arch. Sci. phys. nat. Genève [4] 13 [1902], 40 Anm.). —  $D_4^{20}$ : 1,0654;  $D_4^{20}$ : 1,0483 (unterkühlt);  $D_4^{20}$ : 1,0312;  $D_4^{20}$ : 1,0137;  $D_4^{20}$ : 0,9963;  $D_4^{20}$ : 0,9678 (BRAMLEY, Soc. 109, 436);  $D_4^{20}$ : 1,0482 (RICHARDS, STULL, MATHEWS, SPEYERS, Am. Soc. 34, 985);  $D_4^{20}$ : 1,0415 (unterkühlt) (D., M., Soc. 113, 937);  $D_4^{20}$ : 1,0458 (unterkühlt);  $D_4^{20}$ : 1,0236;  $D_4^{20}$ : 1,0027 (JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 132). Volumänderung beim Schmelzen unter hohen Drucken: Br. Isotherme Kompressibilität zwischen 100 und 500 megabar bei 20°:  $43 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/megadyn (R., ST., M., Sp.). Viscosität zwischen 0° (0,397 g/cmsec) und 110° (0,00897 g/cmsec): BR. Viscosität bei 45°: 0,0351 g/cmsec (THOLE, Soc. 97, 2601). Oberflächenspannung zwischen 40,3° (34,8 dyn/cm) und 176° (21,5 dyn/cm): J. Spezifische Wärme zwischen 0° und 20°: 0,499 cal/g (BRAMLEY, Soc. 109, 507). —  $n_D^{20}$ : 1,53719 (FOX, BARKER, J. Soc. chem. Ind. 36 T [1917], 843). *o*-Kresol ist triboluminescent (VAN ECK, C. 1911 II, 343). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, McCLELLAND, Soc. 103, 1091. Absorptionsspektrum der Lösungen s. unten.

Löslichkeit in Wasser zwischen 25° (0,24 Mol) und 80° (0,39 Mol im Liter Lösung): SIDGWICK, C. 1910 I, 1829. Löslichkeit von *o*-Kresol in Wasser zwischen 35,3° (3,01 g in 100 g Lösung) und 162,8° (kritische Lösungstemperatur) (40,9 g in 100 g Lösung) und von Wasser in *o*-Kresol zwischen 25,6° (13,9 g) und 160,0° (49,9 g in 100 g Lösung): SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, Soc. 107, 1206. Löslichkeit in der wäbr. Lösung des Natrium-*o*-kresolats: SIDGWICK. Kryoskopisches Verhalten in Benzol, Naphthalin, in Pyridin-Benzol- und Pyridin-Naphthalin-Gemischen: HATCHER, SKIRROW, Am. Soc. 39, 1953. Gefrierpunktserniedrigung von *o*-Kresol durch Zusatz von Wasser: S., SF., D. Thermische Analyse des Systems mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: KENDALL, CARPENTER, Am. Soc. 36, 2507; mit Chloressigsäure: KENDALL, Am. Soc. 38, 1322. Thermische Analyse der Systeme mit Trichloressigsäure und mit Pikrinsäure s. S. 170. Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol, *m*- und *p*-Kresol: DAWSON, MOUNTFORD, Soc. 113, 926; FOX, BARKER, C. 1919 II, 896; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, G. 43 II, 719; mit Dimethylpyron: K., Am. Soc. 36, 1235; mit Pyridin: BRAMLEY, Soc. 109, 476; H., SK., Am. Soc. 39, 1946. Schmelzpunkte einiger ternärer und quartärer Gemische mit Phenol, *m*- und *p*-Kresol: MASSE, LEROUX, C. r. 163, 362; Bl. [4] 21, 4; DAWSON, MOUNTFORD, Soc. 113, 932. Siedepunkte der Gemische mit Phenol: F., B. — Dichte von Lösungen in Benzol und Nitrobenzol: TYRER, Soc. 99, 873. Dichte und Viscosität eines Gemisches mit Isoamylacetat: THOLE, Soc. 97, 2602. Dichte und Viscosität der Gemische mit Pyridin: Br., Soc. 109, 436. Oberflächenspannung einer gesättigten wäbr. Lösung: BERCZELLER, Bio. Z. 66, 204. Wärmetönung beim Mischen mit Pyridin und spezifische Wärme der Gemische mit Pyridin: Br., Soc. 109, 507. — Absorptionsspektrum von *o*-Kresol und seinem Natriumsalz in wäbr. Lösung: WRIGHT, Soc. 105, 674. Absorptionsspektrum von *o*-Kresol in wäbr. Natronlauge: GIBBS, PRATT, Philippine J. Sci. 8, 40; in Alkoh. und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: HANTZSCH, B. 43, 3071, 3366; G., Pr. Absorptionsspektrum eines äquimolekularen Gemisches mit Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, J. pr. [2] 98, 75. Fluoreszenzspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, Ph. Ch. 74, 39. (Phosphoreszenz ....) DZIERZBICKI, KOWALSKI, C. 1909 II, 959, 1618; C. r. 151, 945. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, J. Chim. phys. 11, 765. Potentialdifferenzen zwischen Salzlösungen in Wasser und in *o*-Kresol: BEUTNER, Ph. Ch. 87, 392; Z. El. Ch. 19, 322. Zerstäubungselektrizität von *o*-Kresol enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, Ann. Phys. [4] 51, 542. Elektrische Doppelbrechung benzolischer Lösungen: LIPPMANN, Z. El. Ch. 17, 16. Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* in Wasser bei 25°:  $0,63 \times 10^{-10}$  (ermittelt durch Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Gegenwart von Natrium-*o*-kresolat) (BOYD, Soc. 107, 1540).

S. 350, Z. 5 v. o. statt „ $D_4^{20}$ : 1,0477“ lies „ $D_4^{20}$ : 1,0447“.

## Chemisches Verhalten.

Beim Leiten von o-Kresoldämpfen über  $ThO_2$  bei 400—430° entstehen 1.8-Dimethyl-diphenylenoxyd (Syst. No. 2370) (Hauptprodukt), o.o-Ditolyläther (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 493; *M., C. r.* 156, 241; *Bl.* [4] 13, 173) und andere Produkte (*M., Ch. Z.* 35, 486). o-Kresol färbt sich im Sonnenlicht an der Luft (GIBBS, *Am. Soc.* 34, 1196; vgl. dagegen CLEMMENSEN, *B.* 47, 61). Bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Schwefelsäure entstehen Toluhydrochinon (FICHTER, STOCKER, *B.* 47, 2017), Toluchinon (?) und 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl (*F., ACKERMANN, Helv.* 2, 595). Bei der Oxydation von o-Kresol in Eisessig mit 30%igem  $H_2O_2$  bei 60° entstehen Toluhydrochinon und Toluchinon (HENDERSON, BOYD, *Soc.* 97, 1667; vgl. auch BACH, *C.* 1916 II, 743). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in der Hitze unter hohem Druck 1-Methyl-cyclohexanol-(2) (IPATJEW, *B.* 43, 3385). Geschwindigkeit der Nitrierung durch absol. Salpetersäure in Äther in Gegenwart von wenig  $NO_2$ : KLEMENC, EKL, *M.* 39, 685. Mit  $SOCl_2$  bildet sich in einer  $CS_2$ -Pyridin-Lösung Schwefligsäure-di-o-tolylester (RICHTER, *B.* 49, 2341; BASF, D. R. P. 303033; *C.* 1918 I, 499; *Frdl.* 13, 254). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 2 Tln. o-Kresol mit 1 Tl. rauchender Schwefelsäure (mit 8%  $SO_3$ -Gehalt) auf 160—180° entstehen ein Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon (*F.* 263—265°) (Syst. No. 556) und anscheinend 2-Oxy-toluolsulfonsäure-(5) (ZEHESTER, *M.* 33, 334). Bei der Destillation äquimolekularer Mengen o-Kresol und  $PCl_5$  unter vermindertem Druck entstehen Phosphorigsäure-o-tolylester-dichlorid und Phosphorigsäure-di-o-tolylester-chlorid; aus 3 Mol o-Kresol und 1 Mol  $PCl_5$  bildet sich unterhalb 200° Phosphorigsäure-tri-o-tolylester (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 83; vgl. RASCHIG, D. R. P. 233631; *C.* 1911 I, 1388; *Frdl.* 10, 164). — (Bei mehrtägigem Erhitzen von o-Kresol mit  $CCl_4$ .... (SCHALL, *B.* 12, 818)); dieselben Produkte entstehen auch bei 2 bis 3-stdg. Kochen von o-Kresol mit  $CCl_4$  und 30%iger Natronlauge in Gegenwart von Kupferpulver (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* 1913 I, 1641; *Frdl.* 11, 209). o-Kresol gibt mit Benzophenonchlorid beim Erwärmen in Benzol auf dem Wasserbad  $\alpha,\alpha$ -Di-o-kresoxy-diphenylmethan, beim 2—4-tägigen Aufbewahren bei Zimmertemperatur ohne Lösungsmittel und folgenden Behandeln mit warmer verd. Natronlauge 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinol, beim mehrwöchigen Aufbewahren oder beim mehrtägigen Erwärmen ohne Lösungsmittel 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-tetraphenylmethan (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* 38, 1584). Herstellung künstlicher Harze durch Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd: BLUMER, D. R. P. 217560; *C.* 1910 I, 588; *Frdl.* 9, 1119; KNOLL & Co., D. R. P. 219728; *C.* 1910 I, 1075; *Frdl.* 9, 1121; vgl. F. POLLAK in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. VII [Berlin-Wien 1919], S. 298. Gibt mit Aceton und Salzsäure (D: 1,19)  $\beta,\beta$ -Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan (ZINKE, A. 400, 33). Gibt mit Benzoylchlorid und  $AlCl_3$  x-Benzoyl-o-kresol (vgl. *Hptw.* Bd. VIII, S. 178) (HELLER, *B.* 46, 1502). Gibt beim Erhitzen mit 4-Methoxy-mandelsäurenitril und 73%iger Schwefelsäure auf 100° 4-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-diphenylacetamid (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2801); beim Erhitzen mit 2-Methoxy-mandelsäurenitril und 73%iger Schwefelsäure auf 100° entstehen 4-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylacetamid (?) und geringe Mengen des Lactons der 2-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-diphenylacessigsäure (B., PAULUS, PE., *B.* 44, 2614). Liefert in Gegenwart von  $P_2O_5$  mit Acetessigsäureäthylester 2.8-Dimethyl-chromon; reagiert analog mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-äthylester (SIMONIS, LEHMANN, *B.* 47, 697; vgl. dazu BAKER, *Soc.* 1927, 2898). Kondensiert sich mit Aceton- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonensäure in Gegenwart von alkoh. Schwefelsäure zu 8-Methyl-cumarin-essigsäure-(4)-äthylester (DEX, *Soc.* 107, 1637). Vereinigt sich mit 1 Mol Epichlorhydrin in Gegenwart von 0,025 Mol NaOH in wenig Wasser zu  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -o-kresoxy-propan (BOYD, MARLE, *Soc.* 97, 1790). Gibt mit Äthylenoxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in Lösung Äthylenglykol-mono-o-tolyläther; Geschwindigkeit dieser Reaktion und der analogen Reaktion mit Propylenoxyd bei 70°: BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123. o-Kresol liefert eine additionelle Verbindung mit Antipyrin (PATEIN, DUFAT, *Bl.* [3] 15, 609; REGENBOGEN, *C.* 1918 II, 624).

Physiologische Wirkung: A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 913—924; ferner HEILER, *C.* 1910 I, 1039.

Zur Farbreaktion von o-Kresol mit  $FeCl_3$  vgl. CLEMMENSEN, *B.* 47, 61. Nachweis als o-Tolyl-[4-nitro-benzyl]-äther (*F.* 89,7°) REID, *Am. Soc.* 39, 306. Das Phenylurethan schmilzt bei 141° (WEEHUTZEN, *C.* 1919 III, 429; *R.* 37, 267).

Trennung des o-Kresols von Phenol und den isomeren Kresolen s. S. 168.

## Additionelle Verbindungen und Salze des o-Kresols.

Durch thermische Analyse wurden nachgewiesen: Verbindung mit Trichloressigsäure  $C_6H_5O + CCl_3 \cdot CO_2H$ . *F.* 27° (KENDALL, *Am. Soc.* 38, 1315). — Pikrat  $C_6H_5O + C_6H_3O_7N_3$ . *F.* 89,8° (Zers.) (K., *Am. Soc.* 38, 1319).

$NaO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Über das Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum in Lösung vgl. bei o-Kresol, S. 169. Hydrolysegrad in wäbr. Lösung: BOYD, *Soc.* 107, 1540. —  $IMg \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Propylmagnesiumjodid und o-Kresol in Benzol (TSCHERNINZEW, *Ж.* 45, 866;

**Benennung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 169.**

C. 1914 I, 627). Feste Masse. Bildungswärme: TSCH., JK. 45, 1919; C. 1914 I, 1827. Wärmetönung bei der Bildung der Additionsverbindung mit 1 Mol o-Kresol in Benzol: TSCH., JK. 45, 866.

### Funktionelle Derivate des o-Kresols.

**2-Methoxy-toluol, Methyl-o-tolyl-äther, o-Kresol-methyläther**  $C_8H_9O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 352). B. Beim Leiten eines Gemisches aus Methanol und o-Kresol über  $ThO_2$  bei 400–420° (SABATIER, MAILHE, C. r. 151, 361). Bei der Umsetzung von 2-Methoxybenzylbromid mit einem Äthylmagnesiumhalogenid und Zerlegung des Reaktionsgemisches mit Wasser (SPÄTH, M. 34, 1996). — Kp: 166–167° (S., M.); Kp<sub>15</sub>: 63–64° (v. AUWERS, A. 415, 154).  $D_{20}^{25}$ : 0,9853 (v. AU.);  $D_{15}^{25}$ : 0,9820 (DOBROSSERDOW, JK. 43, 119; C. 1911 I, 954);  $D_{15}^{25}$ : 0,9589 (THOLE, Soc. 97, 2601). Viscosität bei 45°: 0,00849 g/cm sec (TH.).  $n_D^{25}$ : 1,5145;  $n_D^{15}$ : 1,5199;  $n_D^{13}$ : 1,5315;  $n_D^{11}$ : 1,5424 (v. AU.). Dielektr.-Konst. bei 19,5°: 3,3 ( $\lambda = 60$  cm) (Do.). Dichte und Viscosität eines Gemisches mit Isoamylacetat: TH. Absorptionsspektrum eines äquimolekularen Gemisches mit Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, J. pr. [2] 98, 77. (Phosphoreszenz . . . DZIERZBIOSKI, KOWALSKI, C. 1909 II, 959, 1618); C. r. 151, 945. — Spaltet beim Leiten über Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 350–380° o-Kresol ab (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 11, 123). Bildet bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  3,4,5,6-Tetrabrom-2-oxy-toluol (BONNEAUD, Bl. [4] 7, 779). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) bei starker Kühlung 3,5-Dinitro-2-methoxy-toluol (KOERNER, CONTARDI, R. A. L. [5] 24 I, 890; vgl. auch SPÄTH, M. 34, 1996; ROBINSON, Soc. 109, 1086). Gibt mit 2,3,5,6-Tetramethyl-benzochinon, Maleinsäureanhydrid und Tetrachlorphthalsäureanhydrid grüngelbe Lösungen, mit Citraconsäureanhydrid eine schwach gelbliche Lösung (PFEIFFER, BÖTTLEB, B. 51, 1820, 1821, 1822, 1829).

**2-Äthoxy-toluol, Äthyl-o-tolyl-äther, o-Kresol-äthyläther**  $C_8H_9O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 352). B. Beim Leiten von o-Kresol mit überschüssigem Alkohol über  $ThO_2$  bei 420° (MAILHE, Ch. Z. 35, 486). — Kp: 190° (M.), 184–184,5° (KOERNER, CONTARDI, R. A. L. [5] 24 I, 891); Kp<sub>15</sub>: 69,6–70,2° (v. AUWERS, A. 415, 155).  $D_{20}^{25}$ : 0,9592 (v. AU.).  $n_D^{25}$ : 1,5038;  $n_D^{15}$ : 1,508;  $n_D^{13}$ : 1,5197;  $n_D^{11}$ : 1,5299 (v. AU.). Absorptionsspektrum eines äquimolekularen Gemisches mit Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, J. pr. [2] 98, 76. Bildet bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  3,4,5,6-Tetrabrom-2-oxy-toluol (BONNEAUD, Bl. [4] 7, 780).

**Allyl-o-tolyl-äther**  $C_{10}H_{11}O = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von o-Kresol und Allylbromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aceton (CLAISEN, EISLER, A. 401, 30, 56). — Geranienartig riechendes Öl. Kp: 205–208°; Kp<sub>15</sub>: 85°.  $D_{20}^{25}$ : 0,969. — Lagert sich beim längeren Kochen weitgehend in 2-Oxy-1-methyl-3-allyl-benzol um.

**Phenyl-o-tolyl-äther, 2-Methyl-diphenyläther**  $C_{15}H_{13}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$  (S. 353). B. Beim Erhitzen von o-Kresolkalium mit Chlorbenzol in o-Kresol auf 200–220° (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 269543; C. 1914 I, 591; Frdl. 11, 184). Beim Leiten eines Gemisches aus Phenol und o-Kresol über  $ThO_2$  bei 380–450° (SABATIER, MAILHE, C. r. 155, 261). — Kp: 263–264° (korr.) (S., M.); Kp<sub>7</sub>: 120–121° (F. & Co.).

**o.o-Ditolyläther, o.o-Dikresyläther, 2,2'-Dimethyl-diphenyläther**  $C_{14}H_{14}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2O$  (S. 353). B. Beim Leiten von o-Kresol-Dämpfen über  $ThO_2$  bei 400–430°, neben anderen Produkten (SABATIER, MAILHE, C. r. 151, 493; M., Ch. Z. 35, 486). — Kp: 274° (S., M.; M.). — Beim Einleiten von Chlor in eine jodhaltige Lösung von o.o-Ditolyläther in  $CCl_4$  entstehen 4-Chlor-o.o-ditolyläther und 4,4'-Dichlor-o.o-ditolyläther (MAILHE, MURAT, C. r. 154, 603; Bl. [4] 11, 289). Liefert beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure in heißem Eisessig 4-Nitro-o.o-ditolyläther, mit kalter rauchender Salpetersäure ohne Verdünnungsmittel 4,4'-Dinitro-o.o-ditolyläther (MAILHE, C. r. 156, 241; Bl. [4] 13, 170).

**Äthylenglykol-mono-o-tolyläther,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -o-kresoxy-äthan**  $C_8H_{11}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus o-Kresol und Äthylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von 0,05 Mol Natriumäthylat bei 70° (BOYD, MARLE, Soc. 105, 2133). — Kp<sub>15</sub>: 141°.

**Carbaminsäure-[ $\beta$ -o-kresoxy-äthylester]**  $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei der Einw. von Phosgen auf Äthylenglykol-mono-o-tolyl-äther in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 269938; C. 1914 I, 828; Frdl. 11, 951). — F: 119°.

**$\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -o-tolyläther,  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -o-kresoxy-propan**  $C_{10}H_{13}O_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . B. Aus je 1 Mol o-Kresol und Epichlorhydrin in Gegenwart von  $\frac{1}{40}$  Mol NaOH in wenig Wasser (BOYD, MARLE, Soc. 97, 1790). — Kp<sub>15</sub>: 166°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 81–82°.

**Glycerin- $\alpha$ -o-tolyläther,  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\gamma$ -o-kresoxy-propan**  $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Ist wohl identisch mit der von ŽIVKOVIC (M. 29, 953;

**Benennung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 169.**

*Hptw. Bd. VI, S. 354*) als Glycerin-mono-o-tolyläther beschriebenen Verbindung. — B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen o-Kresol, Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin und Natriumhydroxyd in Wasser auf dem Wasserbad (MARLE, *Soc.* 101, 310). — Krystalle (aus Äther). F: 67° (korr.).  $Kp_{15}$ : 195—196° (korr.). Löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

**Essigsäure-o-tolyester, o-Tolylacetat, o-Kresylacetat**  $C_8H_7O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 355). Geschwindigkeit der Verseifung durch Natriumäthylat in absol. Alkohol: FRANZEN, *J. pr.* [2] 97, 85.

**Chloressigsäure-o-tolyester**  $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Aus o-Kresol und Chloracetylchlorid bei 130° (v. AUWERS, *B.* 49, 812). —  $Kp_{10}$ : 127—127,6°. — Liefert beim Erhitzen mit  $AlCl_3$  auf 140° 2-Oxy-1-methyl-3-chloracetyl-benzol und 2-Oxy-1-methyl-5-chloracetyl-benzol.

**Isovaleriansäure-o-tolyester**  $C_{11}H_{15}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus o-Kresol und Isovaleriansäure in Gegenwart von  $POCl_3$  (EINHORN, *C.* 1915 II, 739). — Ätherisch riechende Flüssigkeit.  $Kp_{100}$ : 174—178°.  $D_4^{20}$ : 0,9894. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und verd. Alkalien.

**Kohlensäure-di-o-tolyester, Di-o-tolyl-carbonat**  $C_{11}H_{11}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$  (S. 356). Läßt man bei 180° bis zur berechneten Gewichtszunahme Chlor einwirken, so entstehen Kohlensäure-bis-[2-chlormethyl-phenylester] bzw. Kohlensäure-bis-[2-dichlormethyl-phenylester] (RASCHIG, *D. R. P.* 233 631; *C.* 1911 I, 1388; *Frdl.* 10, 163).

**Allophansäure-o-tolyester**  $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in eine äther. Lösung von o-Kresol in der Kälte (BÉRAL, *Bl.* [4] 25, 475, 479). — F: 185°. Löslichkeit: 0,474 g in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol (17,5°), 0,063 g in 100 cm<sup>3</sup> Äther (18°).

**o-Kresoxyessigsäure, o-Tolylätherglykolsäure**  $C_8H_9O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 356). B. aus dem Äthylester: MAMELI, *C.* 1914 I, 139. — F: 153—154° (M.). Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (M.). — Abspaltung von o-Kresol beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge auf 275°: F. FISCHER, GLUUD, *C.* 1919 IV, 1052.

**o-Kresoxyessigsäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus o-Kresolnatrium und Chloressigsäureäthylester bei 3-stdg. Kochen in Alkohol (HEWITT, JOHNSON, POPE, *Soc.* 103, 1629) oder 4-stdg. Erhitzen auf 160° (MAMELI, *C.* 1914 I, 139). Durch Verestern der Säure in Gegenwart von  $H_2SO_4$  (v. AUWERS, *A.* 415, 158). — Riecht fruchtartig.  $Kp$ : 258—260° (M.), 263,2—263,8° (korr.) (v. AU.);  $Kp_{115}$ : 248° (unkorr.) (H., J., P.);  $Kp_{20}$ : 165—166° (M.).  $D_4^{20}$ : 1,0846 (v. AU.).  $n_D^{20}$ : 1,5025;  $n_D^{25}$ : 1,506;  $n_D^{30}$ : 1,5167;  $n_D^{35}$ : 1,5255 (v. AU.). Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird langsam rosa (M.).

**Diglykolsäure-di-o-tolyester**  $C_{14}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Vermischen von 1 Mol Diglykolsäuredichlorid mit 2 Mol o-Kresolnatrium in Wasser oder aus 1 Mol Diglykolsäure und 2 Mol o-Kresol bei der Einw. von  $\frac{1}{2}$  Mol  $PCl_5$  auf dem Wasserbad (BOEHRINGER & Söhne, *D. R. P.* 223 305, 236 045; *C.* 1910 II, 349; 1911 II, 242; *Frdl.* 10, 1085, 1087). — Nadeln (aus Methanol). F: 101°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol und Äther.

**[ $\beta$ -Amino-äthyl]-o-tolyl-äther,  $\beta$ -o-Kresoxy-äthylamin**  $C_8H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus [ $\beta$ -Brom-äthyl]-o-tolyl-äther und alkoh. Ammoniak bei 120° (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 416). — Unangenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 128° (korr.). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Die Lösung in  $H_2SO_4$  ist schwach rosa.

**Chloressigsäure-[ $\beta$ -o-kresoxy-äthylamid]**  $C_{11}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Aus [ $\beta$ -Amino-äthyl]-o-tolyläther und Chloracetylchlorid in Benzol in Gegenwart von wäßr. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 416). — Prismen (aus Toluol + Ligroin). F: 39,5—40,5° (korr.).  $Kp_{27}$ : 168—169°. Die Lösung in  $H_2SO_4$  ist schwach rosa.

**[ $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -amino-propyl]-o-tolyl-äther,  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -o-kresoxy-propylamin**  $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (S. 357). B. Aus  $\gamma$ -Chlor-propylen-glykol- $\alpha$ -o-tolyläther und  $NH_3$  (BOYD, *Soc.* 97, 1791).

**[ $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -dimethylamino-propyl]-o-tolyl-äther,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -o-kresoxy- $\gamma$ -dimethyl-amino-propan**  $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Glycid-o-tolyläther und überschüssigem Dimethylamin in Benzol bei 100° (BRENANS, *Bl.* [4] 13, 533). —  $Kp_{25}$ : 175—178°.

**Schwefligsäure-di-o-tolyester, Di-o-tolyl-sulfit**  $C_{14}H_{18}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2SO$ . B. Aus o-Kresol und Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin in  $CS_2$ -Lösung (RICHTER, *B.* 49, 2341; BASF, *D. R. P.* 303 033; *C.* 1915 I, 499; *Frdl.* 13, 254). — Gelbliche, schwach nach  $SO_2$  riechende Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ : 192° (korr.; geringe Zers.). — Sehr beständig gegen Wasser und Alkalien.

*Benifferung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 169.*

**Orthoschwefelsäure-tri-o-tolyester**  $C_{21}H_{23}O_4S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3S \cdot OH$ . *B.* Das Sulfat entsteht beim langsamen Eintragen von Schwefelsäure-di-o-tolyester in konz. Schwefelsäure (RICHTER, *A.* 416, 301). —  $(C_{21}H_{21}O_3S)_2SO_4$ . Krystalle (aus verd. Ameisensäure). *F.*: 296° (Zers.).

**Methanionsulfonsäure-di-o-tolyester, Methionsäure-di-o-tolyester**  $C_{14}H_{19}O_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3)_2CH_3$ . *B.* Aus Methionsäuredichlorid und o-Kresol in siedendem Toluol (SCHROETER, *A.* 418, 208). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 84°. Löslich in Alkalilauge. — Einw. von Kalium und Methyljodid in Benzol: SCH., *A.* 418, 226. Bactericide Wirkung: SCH., *A.* 418, 209.

**Phosphorigsäure-tri-o-tolyester, Tri-o-tolyl-phosphit**  $C_{21}H_{23}O_3P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3P$ . *B.* Aus 1 Mol  $PCl_3$  und 3 Mol Kresol bei 200° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 83; RASCHIG, D. R. P. 233631; *C.* 1911 I, 1388; *Frdl.* 10, 164). — Gelbliches dickes Öl.  $Kp_{11}$ : 248° (geringe Zersetzung) (ST., G.). — Ziemlich beständig gegen Wasser, Alkohol und wäßr. Natronlauge (ST., G.). Addiert Schwefel und Selen in der Hitze unter Bildung von Thio-phosphorsäure-O.O.O-tri-o-tolyester bzw. Selenophosphorsäure-O.O.O-tri-o-tolyester (ST., G.). Mit der berechneten Menge Chlor bei 150–180° entsteht Phosphorsäure-tris-[2-dichlor-methyl-phenylester]-dichlorid (R.).

**Phosphorigsäure-di-o-tolyester-chlorid**  $C_{14}H_{19}O_3ClP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PCl$ . *B.* Bei der Destillation äquimolekularer Mengen o-Kresol und  $PCl_3$  unter vermindertem Druck, neben viel Phosphorigsäure-o-tolyester-dichlorid (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 83). —  $Kp_{11}$ : 195–196°.

**Phosphorigsäure-o-tolyester-dichlorid**  $C_7H_9OCl_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PCl_2$ . *B.* Als Hauptprodukt bei der Destillation äquimolekularer Mengen o-Kresol und  $PCl_3$  unter vermindertem Druck, neben Phosphorigsäure-di-o-tolyester-chlorid (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 83). — Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ : 116°. Raucht an der Luft.

**Phosphorsäure-tri-o-tolyester, Tri-o-tolyl-phosphat**  $C_{21}H_{23}O_4P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PO$  (*S.* 358). *B.* Durch Einw. von 1 Mol Phosphoroxychlorid auf 3 Mol o-Kresolnatrium in Xylol bei 20–100° (AGFA, D. R. P. 246871; *C.* 1912 I, 1875; *Frdl.* 10, 1084). —  $Kp_{760}$ : 410° (RASCHIG, D. R. P. 233631; *C.* 1911 I, 1388; *Frdl.* 10, 164). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 105, 1378. — Mit der berechneten Menge Chlor bei 160–180° entsteht Phosphorsäure-tris-[2-dichlormethyl-phenylester] (R.). — Verwendung als Schmieröl: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 288448; *C.* 1915 II, 1063.

**Thiophosphorsäure-O.O.O-tri-o-tolyester, O.O.O-Tri-o-tolyl-thiophosphat**  $C_{21}H_{23}O_3SP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PS$ . *B.* Beim Erwärmen von Phosphorigsäure-tri-o-tolyester mit der theoretischen Menge Schwefel auf 200–210° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 84). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 45–46°.

**Thiophosphorsäure-O.O-di-o-tolyester-chlorid**  $C_{14}H_{19}O_3ClSP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSCl$ . *B.* Aus Phosphorigsäure-di-o-tolyester-chlorid und der theoretischen Menge Schwefel bei 205° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 84; GROSSMANN, Dissertation [Marburg 1915], S. 54). — Erstarrt nicht in Kältemischung.  $Kp_{11}$ : 212°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Liefert mit Hydrazinhydrat Nadeln vom Schmelzpunkt 89–91°.

**Thiophosphorsäure-O-mono-o-tolyester-dichlorid**  $C_7H_9OCl_2SP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PSCl_2$ . *B.* Aus Phosphorigsäure-o-tolyester-dichlorid und der theoretischen Menge Schwefel bei 230° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 83). —  $Kp_{11}$ : 130–131°.

**Selenophosphorsäure-O.O.O-tri-o-tolyester**  $C_{21}H_{23}O_3PSe = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PSe$ . *B.* Beim Erhitzen von Phosphorigsäure-tri-o-tolyester mit überschüssigem Selen auf 240° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 84). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 50–51°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Ligroin und Eisessig.

**Selenophosphorsäure-O.O-di-o-tolyester-chlorid**  $C_{14}H_{19}O_3ClPSe = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSeCl$ . *B.* Aus Phosphorigsäure-di-o-tolyester-chlorid und der theoretischen Menge Selen bei 220° (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 84). — Nicht rein erhalten.  $Kp_{11}$ : 224–227°.

**Selenophosphorsäure-O.O-di-o-tolyester-hydrazid**  $C_{14}H_{17}O_3N_2PSe = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSe \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Selenophosphorsäure-O.O-di-o-tolyester-chlorid und Hydrazinhydrat (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 84). — Krystalle (aus Alkohol und Benzol). *F.*: 98–99°.

#### Substitutionsprodukte des o-Kresols.

**3-Chlor-2-oxy-toluol, 6-Chlor-o-kresol**  $C_7H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 3-Chlor-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5) mit verd. Schwefelsäure auf ca. 130° (FAHLBERG, LIST & Co., D. R. P. 256345; *C.* 1913 I, 866; *Frdl.* 11, 191; vgl. RASCHIG, D. R. P. 160304; *C.* 1905 I, 1448; *Frdl.* 8, 132). —  $Kp$ : 185° (unkorr.) (F., L.).

**Benennung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 169.**



4-Chlor-2-oxy-toluol, 5-Chlor-o-kresol  $C_7H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Chlor-2-amino-toluol durch Diazotieren und Verkothen (ZINCKE, A. 417, 207). — Nadeln (aus Benzin). F: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

5-Chlor-2-oxy-toluol, 4-Chlor-o-kresol  $C_7H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot OH$  (S. 359). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5) (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* 41, 2033).

4(2)-Chlor-o-o-ditolyläther, 4(2)-Chlor-2,2'-dimethyl-diphenyläther  $C_{14}H_{12}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine jodhaltige Lösung von o-o-Ditolyläther in  $CCl_4$ , neben 4,4'(1)-Dichlor-o-o-ditolyläther (MAILHE, MURAT, *C. r.* 154, 603; *Bl.* [4] 11, 289). — Kp: 308—310°.  $D^{20}_D$ : 1,1741.  $n_D$ : 1,590.

4,4'(2)-Dichlor-o-o-ditolyläther, 4,4'(2)-Dichlor-2,2'-dimethyl-diphenyläther  $C_{14}H_{12}OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot C_6H_4Cl \cdot CH_3$ . *B.* s. bei 4(1)-Chlor-o-o-ditolyläther. — Kp: ca. 330°;  $D^{20}_D$ : 1,2980;  $n_D$ : 1,611 (MAILHE, MURAT, *C. r.* 154, 603; *Bl.* [4] 11, 290).

2-Äthoxy-1-chlormethyl-benzol, 1'-Chlor-2-äthoxy-toluol, 2-Äthoxy-benzylchlorid  $C_9H_{11}OCl = CH_3CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in 2-Äthoxybenzylalkohol in Benzol unter Kühlen (PSCHORR, ZEIDLER, A. 373, 76). — Stechend riechendes Öl.  $Kp_{15}$ : 125°.

Bis-[2-chlormethyl-phenyl]-carbonat, Kohlensäure-bis-[2-chlormethyl-phenylester]  $C_{14}H_{12}O_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Di-o-tolyl-carbonat und der berechneten Menge Chlor bei 180° (RASCHIG, D. R. P. 233631; *C.* 1911 I, 1388; *Frdl.* 10, 163). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzin). F: 79°. — Beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat unter 4—5 Atm. Druck entsteht Salicylalkohol.

3,5-Dichlor-2-oxy-toluol, 4,6-Dichlor-o-kresol  $C_7H_4OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$  (S. 359). *B.* Beim Einleiten von Chlor in o-Kresol in  $CCl_4$  unter Kühlen mit Eis (ZINCKE, A. 417, 206). — Nadeln (aus Benzin). F: 55°. — Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in der Kälte entsteht Salpetersäure-dichlor-methylchinitrol (s. u.).

Salpetersäure-dichlor-methylchinitrol aus 4,6-Dichlor-o-kresol  $C_7H_4O_2N_2Cl_2 = ClC \begin{smallmatrix} CH \cdot CCl(NO_2) \\ CH = C(CH_3) \end{smallmatrix} C(OH) \cdot O \cdot NO_2$  [ $NO_2$  ist  $-O \cdot NO$  oder  $-NO_2$ ]. *B.* Man löst 4,6-Dichlor-o-kresol in eiskalter Salpetersäure (D: 1,48) und läßt 24 Stdn. in der Kälte stehen (ZINCKE, A. 417, 221). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 109° (Zers.). Leicht löslich außer in Petroläther. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Wird durch Alkalilauge, Sodälösung und Anilin zersetzt. Beim Kochen mit Tetrachloräthan entsteht der Monosalpetersäureester des 3-Chlor-1-methyl-cyclohexadien-(1,3)-diol-(6,6)-ons-(5) (Syst. No. 671a). Bei der Einw. von  $SnCl_2$  und Salzsäure auf Salpetersäure-dichlor-methylchinitrol in Methanol bei  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$  entstehen 5-Chlor-3-nitro-2-oxy-toluol und 5-Chlor-2-oxy-3-amino-toluol; letztere Verbindung entsteht ausschließlich bei gewöhnlicher Temperatur oder bei der Einw. von  $SnCl_2$  in konz. Salzsäure ohne Verdünnungsmittel.

4,5-Dichlor-2-oxy-toluol, 4,5-Dichlor-o-kresol  $C_7H_4OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in 5-Chlor-2-oxy-toluol in Chloroform-Lösung (ZINCKE, A. 417, 207). — Nadeln (aus Benzin). F: 101°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol. — Beim Nitrieren in Eisessig-Lösung bildet sich 4,5-Dichlor-3-nitro-2-oxy-toluol. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in der Kälte entsteht Salpetersäure-dichlornitro-methylchinitrol (s. u.).

Salpetersäure-dichlornitro-methylchinitrol aus 4,5-Dichlor-o-kresol  $C_7H_4O_2N_2Cl_2 = ClC \begin{smallmatrix} CCl \cdot C(NO_2) \\ CH = C(CH_3) \end{smallmatrix} C(OH) \cdot O \cdot NO_2$  [ $NO_2$  ist  $-O \cdot NO$  oder  $-NO_2$ ]. *B.* Beim Eintragen von 4,5-Dichlor-o-kresol in eiskalte Salpetersäure (D: 1,48) (ZINCKE, A. 417, 231). — Nadeln (aus Äther + Benzin). F: 110° (Zers.). Leicht löslich außer in Benzin. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird durch Alkalilauge, Sodälösung und Anilin zersetzt. Beim Kochen mit Tetrachloräthan entsteht der Monosalpetersäureester des 3,4-Dichlor-1-methyl-cyclohexadien-(1,3)-diol-(6,6)-ons-(5). Bei der Einw. von  $SnCl_2$  und Salzsäure auf Salpetersäure-dichlornitro-methylchinitrol in Methanol unter Eiskühlung entsteht 4,5-Dichlor-3-nitro-2-oxy-toluol.

Kohlensäure-bis-[2-dichlormethyl-phenylester], Bis-[2-dichlormethyl-phenyl]-carbonat  $C_{14}H_{10}O_2Cl_4 = CHCl_2 \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHCl_2$ . *B.* Aus Kohlensäure-di-o-tolyester und der berechneten Menge Chlor bei 180° (RASCHIG, D. R. P. 233631; *C.* 1911 I, 1388; *Frdl.* 10, 163). — F: 73°.  $Kp_{20}$ : 247°. — Gibt bei der Verseifung Salicylaldehyd.

Phosphorsäure-tris-[2-dichlormethyl-phenylester]  $C_{21}H_{16}O_4Cl_6P = (CHCl_2 \cdot C_6H_3 \cdot O)_3PO$  (S. 360). *B.* Aus Phosphorsäure-tri-o-tolyester und der berechneten Menge Chlor bei 160—180° (RASCHIG, D. R. P. 223684, 233631; *C.* 1910 II, 512; 1911 I, 1388; *Frdl.* 9, 1129; 10, 163). — F: 78°. — Liefert bei der Verseifung Salicylaldehyd. Beim Erhitzen mit Natriumacetat auf 180—220° entsteht Cumarin.



**Phosphorsäure - tris - [2 - dichlormethyl - phenylester] - dichlorid**  $C_{21}H_{15}O_3Cl_5P$  =  $(CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PCl_2$ . Nicht rein dargestellt. — B. Aus Phosphorigsäure-tri-o-tolylolester und der berechneten Menge Chlor bei 150—180° (RASCHIG, D. R. P. 233 631; C. 1911 I, 1388; *Frdl.* 10, 163). — Dickes Öl. — Bei der Verseifung entsteht Salicylaldehyd.

**3.4.5-Trichlor-2-oxy-toluol, 4.5.6-Trichlor-o-kresol**  $C_7H_5OCl_3$  =  $CH_3 \cdot C_6H_2Cl_3 \cdot OH$ . B. Aus dem durch Chlorieren von 4-Chlor-2-amino-toluol entstehenden 1.3.4.5.5.6-Hexachlor-1-methyl-cyclohexen-(3)-on-(2) oder 1.2.3.4.5.5-Hexachlor-1-methyl-cyclohexen-(3)-on-(6) beim Erwärmen mit Zinn und Alkohol (ZINCKE, A. 417, 204). — Nadeln (aus Benzin). F: 77°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Benzin. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,48) Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol (s. u.).

Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol aus 4.5.6-Trichlor-o-kresol  
 $C_7H_5O_3N_2Cl_3$  =  $CH_3 \cdot C \begin{array}{c} C(OH)(O \cdot NO_2) \cdot CCl(NO_2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad CCl \end{array}$  [NO<sub>2</sub> ist —O·NO oder —NO<sub>2</sub>]. B.

Aus 4.5.6-Trichlor-o-kresol und Salpetersäure (D: 1,48) in der Kälte (ZINCKE, A. 417, 208). — Krystalle (aus Äther + Benzin). F: 105—106° (Zers.). Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Benzin. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird durch Alkalilauge, Sodaaflösung und Anilin zersetzt. Beim Kochen mit Tetrachloräthan entsteht der Monosalpetersäureester des 3.4-Dichlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-diol-(6.6)-ons-(5). Erwärmen mit konz. Schwefelsäure liefert 3.5.6-Trichlor-toluchinon. Bei der Einw. von SnCl<sub>4</sub> in verd. Salzsäure entsteht 4.5.6-Trichlor-o-kresol. Gibt in Methanol mit SnCl<sub>4</sub>-Lösung in der Kälte 4.5-Dichlor-3-nitro-2-oxy-toluol; bei längerer Einw. von überschüssigem SnCl<sub>4</sub> oder bei Einw. von SnCl<sub>4</sub> und konz. Salzsäure in Abwesenheit von Methanol entsteht 4.5-Dichlor-2-oxy-3-amino-toluol.

**3.4.5-Trichlor-2-acetoxy-toluol, [4.5.6-Trichlor-2-methyl-phenyl]-acetat**  $C_9H_7O_3Cl_3$  =  $CH_3 \cdot C_6H_2Cl_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus verd. Methanol). F: 45°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (ZINCKE, A. 417, 205).

**3.5.6-Trichlor-2-oxy-toluol, 3.4.6-Trichlor-o-kresol**  $C_7H_5OCl_3$  =  $CH_3 \cdot C_6H_2Cl_3 \cdot OH$ . B. Aus dem durch Chlorieren von 6-Chlor-2-amino-toluol entstehenden 2.3.3.4.5.5-Hexachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-on-(6) beim Erwärmen mit Zinn und Alkohol (ZINCKE, A. 417, 205). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 62°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Benzin. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,48) Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol (s. u.).

Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol aus 3.4.6-Trichlor-o-kresol

$C_7H_5O_3N_2Cl_3$  =  $CH_3 \cdot (NO_2)C \begin{array}{c} C(OH)(O \cdot NO_2) \cdot CCl \\ \diagup \quad \diagdown \\ CCl \quad CCl \end{array}$  [NO<sub>2</sub> ist —O·NO oder —NO<sub>2</sub>]. B.

Man löst 3.4.6-Trichlor-o-kresol in Salpetersäure (D: 1,48) auf und läßt 12 Stdn. stehen (ZINCKE, A. 417, 198, 217). — Krystalle (aus Äther + Benzin). F: 91° (Zers.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Benzin. — Zersetzt sich beim Aufbewahren für sich oder in Lösung. Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 3.5.6-Trichlor-toluchinon. Das aus Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol durch Erhitzen oder durch Kochen in Eisessig- bzw. Benzin- oder Benzol-Lösung erhaltene Produkt liefert bei vorsichtiger Reduktion mit SnCl<sub>4</sub> und Salzsäure 3.4.6-Trichlor-o-kresol. Bei der Reduktion von Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol mit SnCl<sub>4</sub> in verd. Salzsäure entsteht 5.6-Dichlor-2-oxy-3-amino-toluol.

**3.4.5.6-Tetrachlor-2-oxy-toluol, 3.4.5.6-Tetrachlor-o-kresol**  $C_7H_3OCl_4$  =  $CH_3 \cdot C_6Cl_4 \cdot OH$ . B. Aus 2.3.4.5.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-on-(6) oder 2.3.3.4.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6) in Eisessig beim Erwärmen mit SnCl<sub>4</sub> und Salzsäure (ZINCKE, PFAFFENDORF, A. 394, 12). — Nadeln (aus Benzin). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Wird durch Chlor in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) (auch in Eisessig-Lösung) in der Kälte entsteht Salpetersäure-tetrachlor-methylchinitrol (s. u.).

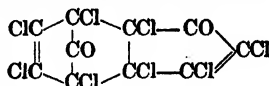
Salpetersäure-tetrachlor-methylchinitrol aus 3.4.5.6-Tetrachlor-o-kresol

$C_7H_3O_3N_2Cl_4$  =  $CH_3 \cdot (NO_2)C \begin{array}{c} C(OH)(O \cdot NO_2) \cdot CCl \\ \diagup \quad \diagdown \\ CCl \quad CCl \end{array}$  [NO<sub>2</sub> ist —O·NO oder —NO<sub>2</sub>]. B.

Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) auf 3.4.5.6-Tetrachlor-o-kresol in der Kälte (ZINCKE, PFAFFENDORF, A. 394, 13). — Ziemlich beständig. Prismen (aus Äther + Eisessig). F: 93—94° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, weniger in Benzin und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbad, auch in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, oder beim Kochen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure 3.5.6-Trichlor-toluchinon. Liefert beim Erhitzen mit Ameisensäure, Eisessig oder Benzin 2.3.4.5-Tetrachlor-1-methyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(1)-on-(6). Liefert bei der Einw. von verd. Sodaaflösung eine Verbindung  $C_7H_3O_3N_2Cl_4$  (s. u.).

Verbindung  $C_7H_3O_3N_2Cl_4$  =  $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot CCl : CCl : CCl : CO \cdot O \cdot NO_2$  (?). B. Aus Salpetersäure-tetrachlor-methylchinitrol und verd. Sodaaflösung (ZINCKE, PFAFFENDORF,

A. 394, 17). — Nadeln (aus Benzol). F: 142° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und warmem Benzol, weniger löslich in Benzin. — Zersetzt sich beim Kochen mit Toluol oder Xylol. Wird von Alkalilauge allmählich zersetzt. Gibt mit Anilin rote Verbindungen. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht 3.5.6-Trichlor-toluchinon. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 105° entsteht die nebenstehende Verbindung (Syst. No. 673).



**3.4.5.6-Tetrachlor-2-methoxy-toluol, Methyl-[3.4.5.6-tetrachlor-2-methyl-phenyl]-äther**  $C_8H_5OCl_4 = CH_3 \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Methanol). F: 114° (ZINCKE, PFAFFENDORF, A. 394, 13).

**3.4.5.6-Tetrachlor-2-acetoxy-toluol, [3.4.5.6-Tetrachlor-2-methyl-phenyl]-acetat**  $C_8H_5O_2Cl_4 = CH_3 \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Eisessig). F: 136° (ZINCKE, PFAFFENDORF, A. 394, 12).

**4-Brom-2-oxy-toluol, 5-Brom-o-kresol**  $C_7H_7OBr = CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot OH$ . B. Durch Diazotieren von 4-Brom-2-amino-toluol und Verkochen (JANNEY, A. 398, 359; J., Dissertation [Marburg 1912], S. 21). — Nadeln (aus Benzin). F: 80°. Leicht löslich außer in Benzin. Mit Wasserdampf flüchtig. — Bei der Einw. von 1,2 Mol Brom in Chloroform bei Gegenwart von Eisenpulver entsteht 5.6-Dibrom-o-kresol, bei Einw. von 2 Mol Brom entsteht 4.5.6-Tribrom-o-kresol. Liefert mit der gleichen Menge Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig vorwiegend 5-Brom-4-nitro-o-kresol, mit der fünffachen Menge Salpetersäure (D: 1,4) 5-Brom-4.6-dinitro-o-kresol.

**5-Brom-2-äthoxy-toluol, Äthyl-[4-brom-2-methyl-phenyl]-äther**  $C_9H_{11}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot O \cdot C_2H_5$ . Öl. Kp: 238—240°;  $D_{20}^{25}$ : 1,3590;  $n_D^{25}$ : 1,5439;  $n_D^{20}$ : 1,5449;  $n_D^{15}$ : 1,5619;  $n_D^{10}$ : 1,5733 (v. AUWERS, A. 415, 157).

**4(P)-Brom-o-o-ditolyläther, 4(P)-Brom-2.2'-dimethyl-diphenyläther**  $C_{14}H_{13}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus o-o-Ditolyläther und Brom in  $CS_2$  bei Gegenwart von Jod, neben 4.4'(P)-Dibrom-o-o-ditolyläther (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 11, 290). — Kp: 323° bis 325°.  $D_4^{20}$ : 1,4090.  $n_D$ : 1,613.

**4.4'(P)-Dibrom-o-o-ditolyläther, 4.4'(P)-Dibrom-2.2'-dimethyl-diphenyläther**  $C_{14}H_{13}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot O \cdot C_6H_4Br \cdot CH_3$ . B. s. bei 4(P)-Brom-o-o-ditolyläther. —  $Kp_{15}$ : 250° (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 11, 290).

**1<sup>1</sup>-Brom-2-methoxy-toluol, 2-Methoxy-1-brommethyl-benzol, 2-Methoxy-benzylbromid**  $C_8H_9OBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 2-Methoxy-benzylalkohol in Benzol (SPATH, M. 34, 1996). — Nach Rauch riechende Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 115°. — Bei der Einw. von Äthylmagnesiumhalogeniden entstehen Methyl-o-tolyläther, 2-Methoxy-1-propyl-benzol und 2.2'-Dimethoxy-dibenzyl; mit  $C_6H_5 \cdot MgBr$  entsteht 2-Methoxy-diphenylmethan.

**3.4-Dibrom-2-oxy-toluol, 5.6-Dibrom-o-kresol**  $C_7H_5OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot OH$ . B. Aus 5-Brom-o-kresol und ca. 1,2 Mol Brom in Chloroform bei Gegenwart von Eisenpulver (JANNEY, A. 398, 360; J., Dissertation [Marburg 1912], S. 26). — Nadeln (aus Benzin). F: 94° bis 95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Liefert mit  $NaNO_2$  in Eisessig 5.6-Dibrom-4-nitro-o-kresol. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) entsteht 5-Brom-4.6-dinitro-o-kresol.

**3.4-Dibrom-2-acetoxy-toluol, [5.6-Dibrom-2-methyl-phenyl]-acetat**  $C_8H_5O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Essigsäure). F: 49° (JANNEY, A. 398, 361).

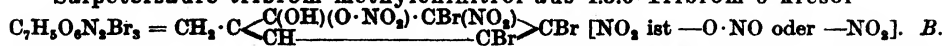
**3.5-Dibrom-2-oxy-toluol, 4.6-Dibrom-o-kresol**  $C_7H_5OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot OH$  (S. 360). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig 6-Brom-4-nitro-o-kresol, bei längerer Einw. entsteht 4.6-Dinitro-o-kresol (JANNEY, A. 398, 365).

**3.6-Dibrom-2-oxy-toluol, 3.6-Dibrom-o-kresol**  $C_7H_5OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot OH$ . B. Aus 3-Brom-o-kresol und 1,2 Mol Brom in Chloroform bei Gegenwart von Eisenpulver (JANNEY, A. 398, 361). — Krystalle. F: ca. 38°. Kp: 255—260°. Leicht löslich in den geräuchlichten organischen Lösungsmitteln.

**3.4.5-Tribrom-2-oxy-toluol, 4.5.6-Tribrom-o-kresol**  $C_7H_3OBr_3 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_3 \cdot OH$ . Vgl. die Angaben bei 3.4.5 (oder 3.5.6)-Tribrom-2-oxy-toluol (S. 177). — B. Aus 5-Brom-o-kresol und 2 Mol Brom in Chloroform bei Gegenwart von Eisenpulver (JANNEY, A. 398, 367). Beim Verreiben von 3.5.5-Tribrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-on-(6) oder 3.3.5-Tribrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6) mit konz. Schwefelsäure (J.). — Nadeln (aus Benzin). F: 89°. Leicht löslich außer in Benzin. — Gibt mit  $NaNO_2$  in Eisessig 5.6-Dibrom-4-nitro-o-kresol. Gibt mit Salpetersäure (D: 1,48) Salpetersäure-tribrom-methylchinitrol (S. 177).

**Benifferung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 169.**

Salpetersäure-tribrom-methylchinitrol aus 4.5.6-Tribrom-o-kresol



Aus 4.5.6-Tribrom-o-kresol und Salpetersäure (D: 1,48) (ZINCKE, JANNEY, A. 398, 348). — Nadeln (aus Äther + Benzin). Färbt sich bei 100° gelbbrot. F: 126° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol. — Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren. Wird durch Alkalilauge und Anilin zersetzt. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 130° oder beim Kochen mit Tetrachloräthan unter Bildung des Monosalpetersäureesters des 3.4-Dibrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-diol-(6.6)-ons-(5). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 3.5.6-Tribrom-toluchinon.

**3.4.5 - Tribrom - 2 - acetoxy - toluol**, [4.5.6-Tribrom-2-methyl-phenyl]-acetat  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{Br}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HBr}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Blättchen (aus Essigsäure). F: 106—107°; leicht löslich in Eisessig (JANNEY, A. 398, 368).

**3.4.5 (oder 3.5.6) - Tribrom - 2 - oxy - toluol**, 4.5.6 (oder 3.4.6) - Tribrom - o - kresol  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OBr}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HBr}_3 \cdot \text{OH}$  (S. 361). Ist von JANNEY (A. 398, 368) als verunreinigtes 4.5.6-Tribrom-o-kresol erkannt worden. — Das hieraus durch Einw. von  $\text{NaNO}_2$  und Eisessig erhaltene Produkt ist entgegen den Angaben von ZINCKE (J. pr. [2] 61, 563) und Z., HEDENSTRÖM (A. 350, 278) nicht 3.4 (oder 4.5)-Dibrom-6-nitro-o-kresol, sondern 5.6-Dibrom-4-nitro-o-kresol (J.).

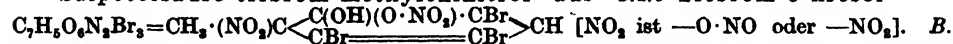
**3.4.5 (oder 3.5.6) - Tribrom - 2 - acetoxy - toluol**, [4.5.6 (oder 3.4.6) - Tribrom - 2 - methyl-phenyl]-acetat  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{Br}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HBr}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (S. 361). Vgl. die Ausführungen bei 3.4.5 (oder 3.5.6) - Tribrom - 2 - oxy - toluol.

**3.5.6-Tribrom-2-oxy-toluol**, 3.4.6-Tribrom-o-kresol  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OBr}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HBr}_3 \cdot \text{OH}$ .

a) Präparat von Blankma. B. Durch Diazotieren von 3.5.6-Tribrom-2-amino-toluol in konz. Schwefelsäure (BLANKMA, C. 1914 I, 971). — Krystalle (aus Alkohol). F: 229°. Sehr leicht löslich in Petroläther, schwer in kaltem Alkohol. — Gibt ein Acetat vom Schmelzpunkt 175°.

b) Präparat von Janney. B. Aus 3-Brom-o-kresol und 2 Mol Brom in Chloroform bei Gegenwart von Eisenpulver (JANNEY, A. 398, 370). — Nadeln (aus Benzin). F: 91°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, weniger löslich in Benzin. — Liefert mit  $\text{NaNO}_2$  in Eisessig 3.4-Dibrom-6-nitro-o-kresol. Mit Salpetersäure (D: 1,48) entsteht Salpetersäure-tribrom-methylchinitrol (s. u.). Gibt ein Acetat vom Schmelzpunkt 76—77°.

Salpetersäure-tribrom-methylchinitrol aus 3.4.6-Tribrom-o-kresol



Aus 3.4.6-Tribrom-o-kresol und Salpetersäure (D: 1,48) in der Kälte (ZINCKE, JANNEY, A. 398, 352). — Gelbliche Blätter oder Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 96° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin. — Wird durch Alkalilauge und Anilin zersetzt. Wird Salpetersäure-tribrom-methylchinitrol mit Eisessig gekocht und dann mit  $\text{SnCl}_4$  und Salzsäure reduziert, so entsteht 3.4.6-Tribrom-o-kresol.

**3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-toluol**, 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol  $\text{C}_7\text{H}_3\text{OBr}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HBr}_4 \cdot \text{OH}$  (S. 362). B. Durch Einw. von Brom in Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$  auf Methyl-o-tolyl-äther, Äthyl-o-tolyl-äther, Methyl-carvacryl-äther und Äthyl-carvacryl-äther (BONNEAUD, Bl. [4] 7, 779). Aus Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon vom Schmelzpunkt 263—265° (Syst. No. 558) und Brom im Überschuß ohne Lösungsmittel (ZEHESTER, M. 33, 341). — F: 208° (B.), 207—208° (Z.). — Verwendung für desinfizierende Seifen: SCHRAUTH, C. 1910 II, 341.

**3-Jod-2-methoxy-toluol**, Methyl-[6-jod-2-methyl-phenyl]-äther  $\text{C}_8\text{H}_7\text{OI} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{I} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 3-Nitro-2-methoxy-toluol durch aufeinanderfolgende Reduktion, Diazotierung und Behandlung mit KI (ROBINSON, Soc. 109, 1084). —  $\text{Kp}_{15}$ : 200°. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) bei Zimmertemperatur 3-Jod-5-nitro-2-methoxy-toluol, mit heißer Salpetersäure (D: 1,4) oder mit rauchender Salpetersäure 3.5-Dinitro-2-methoxy-toluol.

**5-Jod-2-methoxy-toluol (?)**, Methyl-[4-jod-2-methyl-phenyl]-äther (?)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{OI} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{I} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (?). B. Aus 2-Methoxy-5-amino-toluol (?) durch Diazotieren und Ersetzen der Diazogruppe durch Jod (ROBINSON, Soc. 109, 1085). — Tafeln (aus Essigsäure). F: 79° bis 80°. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) bei Zimmertemperatur 3-Jod-5-nitro-2-methoxy-toluol und 3.5-Dinitro-2-methoxy-toluol, mit heißer Salpetersäure (D: 1,4) oder mit rauchender Salpetersäure ausschließlich 3.5-Dinitro-2-methoxy-toluol.

**x,x-Dijod-2-oxy-toluol**, **o,o-Dijod-o-kresol**  $\text{C}_7\text{H}_3\text{OI}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{I}_2 \cdot \text{OH}$  (S. 364). B. Aus o-Kresol in konz. wäßr. Ammoniak und Jod-Jodkalium-Lösung (DATTA, PROSAD, Am. Soc. 39, 442). — F: 67°.

BEILSTEIN's Handbuch. 4. Aufl. Erg.-Bd. VI.

12

**Benifferung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 169.**

**3-Nitro-2-oxy-toluol, 6-Nitro-o-kresol**  $C_7H_5O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$  (S. 365). *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 2,3-Dinitro-toluol mit Hydroxylamin in methylalkoholischer Kalilauge bei höchstens  $40^\circ$  behandelt und mit verd. Salzsäure ansäuert (MEISENHEIMER, HESSE, *B.* 52, 1173). Man zersetzt die aus dem Kaliumsalz des Trinitromethans und o-Toluoldiazoniumacetat erhaltene Verbindung mit feuchtem Äther (PONZIO, *G.* 46 II, 60). — F:  $69^\circ$  (P.),  $69-70^\circ$  (M., H.).

**3-Nitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[6-nitro-2-methyl-phenyl]-äther**  $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 365). *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-o-kresol in Xylol mit Dimethylsulfat und überschüssigem  $K_2CO_3$  (ROBINSON, *Soc.* 109, 1084). — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) oder mit rauchender Salpetersäure in der Kälte 3,5-Dinitro-2-methoxy-toluol.

**4-Nitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-äther**  $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 365). Gibt beim Kochen mit alkoh.  $Na_2S_2O_3$ -Lösung 2-Methoxy-4-amino-toluol und 2-Methoxy-4-amino-benzaldehyd (BLANKSMA, *R.* 29, 407).

**5-Nitro-2-methyl-phenoxyessigsäure**  $C_8H_9O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Der Äthylester entsteht aus dem Natriumsalz des 5-Nitro-o-kresols und Chloressigester bei  $130^\circ$  bis  $175^\circ$  (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2192). — Gelblichgraue Nadeln (aus Wasser). F:  $177-177,5^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser und Benzol.

**5-Nitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-äther**  $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-o-kresol in Xylol mit Dimethylsulfat und  $K_2CO_3$  (ROBINSON, *Soc.* 109, 1084; vgl. SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* 107, 834). Man diazotiert 5-Nitro-2-methoxy-3-amino-toluol mit Isoamylnitrit in alkoh. Schwefelsäure und kocht das Reaktionsgemisch mit Zinkstaub (S., N.). — Nadeln (aus verd. Methanol). F:  $63^\circ$  (S., N., *Soc.* 107, 833). — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) oder mit rauchender Salpetersäure in der Kälte 3,5-Dinitro-2-methoxy-toluol (R.). Gibt mit Jod und Salpetersäure (D: 1,4) 3-Jod-5-nitro-2-methoxy-toluol (R.).

**4(P)-Nitro-o-o-ditolyläther, 4(P)-Nitro-2,2'-dimethyl-diphenyläther**  $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Nitrieren von o,o-Ditolyläther mit heißer rauchender Salpetersäure in Eisessig (MAILHE, *C. r.* 156, 241; *Bl.* [4] 13, 170). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F:  $125^\circ$ .  $Kp_{80}$ : ca.  $180^\circ$ .

**4,4'(P)-Dinitro-o-o-ditolyläther, 4,4'(P)-Dinitro-2,2'-dimethyl-diphenyläther**  $C_{14}H_{13}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Durch allmähliches Eintragen von o,o-Ditolyläther in gekühlte rauchende Salpetersäure (MAILHE, *C. r.* 156, 242; *Bl.* [4] 13, 170). — Pulver. F:  $270^\circ$ . — Liefert bei der Einw. von heißer rauchender Salpetersäure in Gegenwart von etwas Schwefelsäure 4,6,4'.6'(P)-Tetranitro-2,2'-dimethyl-diphenyläther.

**4-Nitro-2-methyl-phenoxyessigsäure**  $C_8H_9O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes des 4-Nitro-o-kresols mit Chloressigester (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2199). — Nadeln (aus Toluol). F:  $127,5^\circ$  bis  $135,5^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, heißem Toluol und heißer  $50\%$ iger Essigsäure.

**6-Nitro-2-oxy-toluol, 3-Nitro-o-kresol**  $C_7H_5O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$  (S. 366). *B.* In geringer Menge durch Diazotieren von 6-Nitro-2-methoxy-3-amino-toluol mit  $NaNO_2$  in verd. Schwefelsäure und Verkothen der Diazoniumsalzlösung, neben 6-Nitro-2-methoxy-toluol (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* 107, 832). — F: ca.  $147^\circ$ .

**6-Nitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[3-nitro-2-methyl-phenyl]-äther**  $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Nitro-o-kresol beim Methylieren mit Dimethylsulfat (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* 107, 832). Neben wenig 3-Nitro-o-kresol durch Diazotieren von 6-Nitro-2-methoxy-3-amino-toluol mit  $NaNO_2$  in verd. Schwefelsäure und Verkothen der Diazoniumsalzlösung (S., N.). — Nadeln (aus verd. Methanol). F:  $52-53^\circ$ .

**5-Chlor-3-nitro-2-oxy-toluol, 4-Chlor-6-nitro-o-kresol**  $C_7H_5O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl(NO_2) \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Chlor-o-kresol in Eisessig und Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, *A.* 417, 222). In geringer Ausbeute aus Salpetersäure-dichlor-methylchinitrol aus 4,6-Dichlor-o-kresol (S. 174) in Methanol bei der Einw. von  $SnCl_4$  und Salzsäure bei  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$  (Z.). — Gelbe Nadeln. F:  $107^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger löslich in Eisessig und Benzin. — Die roten Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

**5-Chlor-3-nitro-2-acetoxy-toluol, [4-Chlor-6-nitro-2-methyl-phenyl]-acetat**  $C_8H_7O_5NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F:  $88^\circ$ ; leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol (ZINCKE, *A.* 417, 223).

**3-Chlor-4-nitro-2-oxy-toluol, 6-Chlor-5-nitro-o-kresol**  $C_7H_5O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl(NO_2) \cdot OH$ . *B.* Aus 5-Nitro-o-kresol und der berechneten Menge Chlor in Chloroform (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* 417, 246). — Schwach gelbliche Nadeln oder Blättchen (aus Benzin). F:  $74^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Wasser.

**3-Chlor-4-nitro-2-acetoxy-toluol**, [6-Chlor-5-nitro-2-methyl-phenyl]-acetat  $C_8H_7O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln oder Blättchen (aus Petroläther). F: 59°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzin (ZINCKE, SCHÜRMANN, A. 417, 247).

**3-Chlor-5-nitro-2-oxy-toluol**, **6-Chlor-4-nitro-o-kresol**  $C_7H_5O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl(NO_2) \cdot OH$  (S. 366). B. Aus 6-Chlor-toluchinon-oxim-(4) und Salpetersäure (D: 1,1) (KEHRMANN, B. 48, 2024). — F: 122°. Sehr wenig löslich in Wasser.

**1<sup>1</sup>-Chlor-5-nitro-2-methoxy-toluol**, **5-Nitro-2-methoxy-1-chlormethyl-benzol**, **5-Nitro-2-methoxy-benzylchlorid**  $C_8H_7O_2NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Nitro-2-methoxy-benzylalkohol durch Kochen mit konz. Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 20, 675). — Bläßgelbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 80,5—81° (korr.). Löslich in Benzol, Äther und Alkohol. Die Lösung in  $H_2SO_4$  ist gelb.

**1<sup>1</sup>-Chlor-5-nitro-2-acetoxy-toluol**, **5-Nitro-2-acetoxy-1-chlormethyl-benzol**, **5-Nitro-2-acetoxy-benzylchlorid**  $C_8H_7O_2NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Nitro-2-oxy-benzylchlorid beim Erwärmen mit Acetanhydrid und  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 20, 673). — Plättchen (aus 95%igem Alkohol) mit 1 Mol Alkohol. Sintert ab 55°; F: 83° (korr.).

**3-Chlor-6-nitro-2-oxy-toluol**, **6-Chlor-3-nitro-o-kresol**  $C_7H_5O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl(NO_2) \cdot OH$ . B. Beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in 3-Nitro-o-kresol in Chloroform (ZINCKE, SCHÜRMANN, A. 417, 240). — Nadeln (aus Wasser oder Benzin). F: 79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Wasser.

**3-Chlor-6-nitro-2-acetoxy-toluol**, [6-Chlor-3-nitro-2-methyl-phenyl]-acetat  $C_8H_7O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Blättchen (aus Eisessig). F: 84°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (ZINCKE, SCHÜRMANN, A. 417, 241).

**4,5-Dichlor-3-nitro-2-oxy-toluol**, **4,5-Dichlor-6-nitro-o-kresol**  $C_7H_3O_2NCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2(NO_2) \cdot OH$ . B. Aus 4,5-Dichlor-o-kresol durch Nitrieren in Eisessig (ZINCKE, A. 417, 233). Aus Salpetersäure-dichlornitro-methylchinitrol aus 4,5-Dichlor-o-kresol (S. 174) (Z., A. 417, 232) oder aus Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol aus 4,5,6-Trichlor-o-kresol (S. 175) (Z., A. 417, 210) in Methanol bei der Reduktion mit  $SnCl_2$  und Salzsäure unter Eiskühlung. — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 69°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

**4,5-Dichlor-3-nitro-2-acetoxy-toluol**, [4,5-Dichlor-6-nitro-2-methyl-phenyl]-acetat  $C_8H_5O_2NCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Benzin). F: 93—94°; leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzin (ZINCKE, A. 417, 211).

**3,6-Dichlor-5-nitro-2-oxy-toluol**, **3,6-Dichlor-4-nitro-o-kresol**  $C_7H_3O_2NCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2(NO_2) \cdot OH$ . B. Aus 3,6-Dichlor-toluchinon-oxim-(4) und Salpetersäure (D: 1,1) (KEHRMANN, B. 48, 2034). — Hellgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 135°. Leicht löslich außer in Wasser. Ziemlich flüchtig mit Wasserdampf.

**3,6-Dichlor-5-nitro-2-acetoxy-toluol**, [3,6-Dichlor-4-nitro-2-methyl-phenyl]-acetat  $C_8H_3O_2NCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 98° (KEHRMANN, B. 48, 2035).

**3-Brom-5-nitro-2-oxy-toluol**, **6-Brom-4-nitro-o-kresol**  $C_7H_5O_2NBr = CH_3 \cdot C_6H_4Br(NO_2) \cdot OH$  (S. 367). B. Aus 4,6-Dibrom-o-kresol und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (JANNEY, A. 398, 365). Aus 6-Brom-toluchinon-oxim-(4) und Salpetersäure (D: 1,1) (KEHRMANN, B. 48, 2025). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 120,5° (K.), 120° (J.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (K.).

**3-Brom-5-nitro-2-acetoxy-toluol**, [6-Brom-4-nitro-2-methyl-phenyl]-acetat  $C_8H_5O_2NBr = CH_3 \cdot C_6H_4Br(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Eisessig). F: 137° (JANNEY, A. 398, 365).

**4-Brom-5-nitro-2-oxy-toluol**, **5-Brom-4-nitro-o-kresol**  $C_7H_5O_2NBr = CH_3 \cdot C_6H_4Br(NO_2) \cdot OH$ . B. Aus 5-Brom-o-kresol und der gleichen Menge Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (JANNEY, Dissertation [Marburg 1912], S. 21). — Nadeln. F: 151°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzin.

**4-Brom-5-nitro-2-acetoxy-toluol**, [5-Brom-4-nitro-2-methyl-phenyl]-acetat  $C_8H_5O_2NBr = CH_3 \cdot C_6H_4Br(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Eisessig). F: 110—111°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin (JANNEY, Dissertation [Marburg 1912], S. 22).

**4,5 (oder 5,6)-Dibrom-3-nitro-2-oxy-toluol**, **4,5 (oder 3,4)-Dibrom-6-nitro-o-kresol**  $C_7H_3O_2NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2(NO_2) \cdot OH$  (S. 368). Ist von JANNEY (A. 398, 369) als 5,6-Dibrom-4-nitro-o-kresol erkannt worden.

**5.6-Dibrom-3-nitro-2-oxy-toluol, 3.4-Dibrom-6-nitro-o-kresol**  $C_7H_5O_2NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 3.4.6-Tribrom-o-kresol vom Schmelzpunkt  $91^\circ$  und Natriumnitrit in Eisessig bei  $12-15^\circ$  (JANNEY, *A.* 398, 371). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzin). *F.*:  $100^\circ$ . Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Benzin. — Die Alkalisalze sind rot.

**5.6-Dibrom-3-nitro-2-acetoxy-toluol, [3.4-Dibrom-6-nitro-2-methyl-phenyl]-acetat**  $C_9H_7O_4NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). *F.*:  $74^\circ$  (JANNEY, *A.* 398, 371).

**3.4-Dibrom-5-nitro-2-oxy-toluol, 5.6-Dibrom-4-nitro-o-kresol**  $C_7H_5O_2NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$ . Ist identisch mit der von ZINCKE (*J. pr.* [2] 61, 563) und Z., HEDENSTRÖM (*A.* 350, 278) als 4.5 (oder 3.4)-Dibrom-6-nitro-o-kresol beschriebenen Verbindung (JANNEY, *A.* 398, 369). — *B.* Aus 5.6-Dibrom-o-kresol oder 4.5.6-Tribrom-o-kresol und  $NaNO_2$  in Eisessig bei  $12-15^\circ$  (JANNEY, *A.* 398, 369).

**3.5.6-Tribrom-4-nitro-2-oxy-toluol, 3.4.6-Tribrom-5-nitro-o-kresol**  $C_7H_3O_2NBr_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ . *B.* Aus 3.4.6-Tribrom-o-kresol vom Schmelzpunkt  $229^\circ$  und Salpetersäure (*D.*: 1,42) (BLANKSMA, *C.* 1914 I, 974). Aus 3.5.6-Tribrom-4-nitro-2-amino-toluol durch Diazotieren und Verkothen (*B.*). — *F.*:  $212^\circ$ . Löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer löslich in Petroläther.

**5-Jod-3-nitro-2-oxy-toluol, 4-Jod-6-nitro-o-kresol**  $C_7H_4O_2NI = CH_3 \cdot C_6H_3I(NO_2)_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 6-Nitro-o-kresol durch Kochen mit Jod und Quecksilberoxyd in Alkohol (KOROZYŃSKI, *Priv.-Mitt.*). —  $C_7H_4O_2NI + NH_3$  (bei Zimmertemperatur) (*K.*, *C.* 1910 II, 384). —  $C_7H_4O_2NI + 2NH_3$  (bei  $-15^\circ$ ) (*K.*).

**3-Jod-5-nitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[6-jod-4-nitro-2-methyl-phenyl]-äther**  $C_9H_8O_2NI = CH_3 \cdot C_6H_3I(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Jod-2-methoxy-toluol oder 5-Jod-2-methoxy-toluol (?) und Salpetersäure (*D.*: 1,4) (ROBINSON, *Soc.* 109, 1085). Aus 5-Nitro-2-methoxy-toluol, Jod und Salpetersäure (*D.*: 1,4) (*R.*). — Krystalle (aus verd. Methanol). *F.*:  $83^\circ$ . Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

**3.4-Dinitro-2-oxy-toluol, 5.6-Dinitro-o-kresol**  $C_7H_5O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$ . *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht bei der Einw. von Stickoxyden auf o-Kresol-sulfonsäure-(6) in verd. schwefelsaurer Lösung (DATTA, VARMA, *Am. Soc.* 41, 2040). — Krystalle (aus absol. Alkohol). *F.*:  $89,5^\circ$ .

**3.5-Dinitro-2-oxy-toluol, 4.6-Dinitro-o-kresol**  $C_7H_5O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$  (*S.* 368). *B.* Durch Kochen von 3.5-Dinitro-2-methoxy-toluol mit 20%iger Natronlauge (ROBINSON, *Soc.* 109, 1086). Aus 6-Brom-toluchinon-oxim-(4) durch Erwärmen mit Salpetersäure (*D.*: 1,2) auf dem Wasserbade (KEHRMANN, *B.* 48, 2028). Bei der Einw. von Stickoxyden auf o-Kresol-disulfonsäure-(4.6) in schwefelsaurer Lösung (DATTA, VARMA, *Am. Soc.* 41, 2041) oder auf die durch Erwärmen von o-Kresotinsäure mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Verdünnen mit Wasser erhaltene Lösung (*D.*, *V.*). — *F.*:  $85,5^\circ$  (*K.*),  $85-86^\circ$  (*D.*, *V.*). — Liefert beim Erwärmen mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Diäthylanilin auf  $85^\circ$  2-Chlor-3.5-dinitro-toluol und p-Toluolsulfonsäure-[4.6-dinitro-2-methyl-phenylester] (ULLMANN, SANÉ, *B.* 44, 3735).

**3.5-Dinitro-2-methoxy-toluol, Methyl-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-äther**  $C_9H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyl-o-tolyl-äther und Salpetersäure (*D.*: 1,5) (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] 24 I, 891; vgl. ROBINSON, *Soc.* 109, 1086; SPÄTH, *M.* 34, 1996). Aus 3-Jod-2-methoxy-toluol oder 5-Jod-2-methoxy-toluol (?) oder 3- oder 5-Nitro-2-methoxy-toluol und rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temp. oder Salpetersäure (*D.*: 1,4) in der Hitze (*R.*). Aus 3.5-Dinitro-2-methoxy-4-amino-toluol durch Diazotieren in konz. Schwefelsäure und Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in Alkohol (BLANKSMA, *R.* 29, 411). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*:  $66,5^\circ$  (*K.*, *C.*),  $67^\circ$  (*B.*),  $71-72^\circ$  (*R.*). — Gibt beim Kochen mit 20%iger Natronlauge 4.6-Dinitro-o-kresol (*R.*). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht 3.5-Dinitro-2-amino-toluol (*K.*, *C.*; *R.*; *B.*).

**3.5-Dinitro-2-äthoxy-toluol, Äthyl-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-äther**  $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 369). Weiße Nadelchen (aus Alkohol). *F.*:  $58,4^\circ$ ; bräunt sich sofort am Licht (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] 24 I, 891).

**4.6.4'.6'(P)-Tetranitro-o-o-ditolyläther, 4.6.4'.6'(P)-Tetranitro-2.2'-dimethyldiphenyläther**  $C_{14}H_9O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4.4'-Dinitro-2.2'-dimethyl-diphenyläther, heißer rauchender Salpetersäure und etwas Schwefelsäure (MAILHE, *C. r.* 156, 242; *Bl.* [4] 13, 170). — Pulver. *F.*:  $115^\circ$ .

**4-Chlor-3.5-dinitro-2-oxy-toluol, 5-Chlor-4.6-dinitro-o-kresol**  $C_7H_4O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl(NO_2)_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 5-Chlor-o-kresol und Salpetersäure (*D.*: 1,48) in der Kälte

(ZINCKE, A. 417, 234). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger in Benzin.

**4-Chlor-3,5-dinitro-2-acetoxy-toluol**, [5-Chlor-4,6-dinitro-2-methyl-phenyl]-acetat  $C_9H_7O_6N_2Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Benzin). F: 109–110°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin (ZINCKE, A. 417, 234).

**6-Chlor-3,5-dinitro-2-oxo-toluol**, **3-Chlor-4,6-dinitro-o-kresol**  $C_7H_5O_6N_2Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot OH$ . B. Aus 3-Chlor-o-kresol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in der Kälte (ZINCKE, A. 417, 234). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzin). F: 82–83°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger in Benzin.

**6-Chlor-3,5-dinitro-2-acetoxy-toluol**, [3-Chlor-4,6-dinitro-2-methyl-phenyl]-acetat  $C_9H_7O_6N_2Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Essigsäure). F: 95°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (ZINCKE, A. 417, 235).

**3-Chlor-4,5-dinitro-2-oxo-toluol**, **6-Chlor-4,5-dinitro-o-kresol**  $C_7H_5O_6N_2Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot OH$ . B. Aus 6-Chlor-5-nitro-o-kresol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in der Kälte (ZINCKE, SCHÜRMANN, A. 417, 247). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 139°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

**3-Chlor-4,5-dinitro-2-acetoxy-toluol**, [6-Chlor-4,5-dinitro-2-methyl-phenyl]-acetat  $C_9H_7O_6N_2Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Essigsäure). F: 167°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (ZINCKE, SCHÜRMANN, A. 417, 248).

**3-Chlor-5,6-dinitro-2-oxo-toluol**, **6-Chlor-3,4-dinitro-o-kresol**  $C_7H_5O_6N_2Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot OH$ . B. Aus 6-Chlor-3-nitro-o-kresol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in der Kälte (ZINCKE, SCHÜRMANN, A. 417, 241). — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger in Benzin.

**3-Chlor-5,6-dinitro-2-acetoxy-toluol**, [6-Chlor-3,4-dinitro-2-methyl-phenyl]-acetat  $C_9H_7O_6N_2Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Essigsäure). F: 136°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (ZINCKE, SCHÜRMANN, A. 417, 242).

**4-Brom-3,5-dinitro-2-oxo-toluol**, **5-Brom-4,6-dinitro-o-kresol**  $C_7H_5O_6N_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot OH$ . B. Aus 5-Brom-o-kresol und der fünffachen Menge Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig oder aus 5,6-Dibrom-o-kresol und Salpetersäure (D: 1,52) (JANNEY, A. 308, 360; J., Dissertation [Marburg 1912], S. 22, 26). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 169°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzin und Eisessig. Gibt ein in Wasser leicht lösliches rotgelbes Natriumsalz und ein in Wasser weniger lösliches hellgelbes Bariumsalz.

**4-Brom-3,5-dinitro-2-acetoxy-toluol**, [5-Brom-4,6-dinitro-2-methyl-phenyl]-acetat  $C_9H_7O_6N_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Eisessig). F: 118°; ziemlich löslich in Methanol und Eisessig, schwer in Benzin (JANNEY, Dissertation [Marburg 1912], S. 22).

**3,4,5-Trinitro-2-methoxy-toluol**, **Methyl-[4,5,6-trinitro-2-methyl-phenyl]-äther**  $C_9H_7O_6N_3 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 369). Gibt mit alkoh. Ammoniak 3,5-Dinitro-2-methoxy-4-amino-toluol und 3,5-Dinitro-2,4-diamino-toluol; die Ausbeute an letzterem wird durch Temperatursteigerung erhöht (BLANKSMA, R. 20, 410). Gibt mit 2 Mol Methylamin bei gewöhnlicher Temperatur 3,5-Dinitro-2-methoxy-4-methylamino-toluol, mit 4 Mol Methylamin in Alkohol auf dem Wasserbad 3,5-Dinitro-2,4-bis-methylamino-toluol (B.).

**1'-Asido-2-methoxy-toluol**, **2-Methoxy-benzylasid**  $C_8H_7ON_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus N-Nitroso-N-[2-methoxy-benzyl]-hydrazin und verd. Schwefelsäure (CURTIUS, J. pr. [2] 85, 420). —  $Kp_{14}$ : 118°. Verpufft bei raschem Erhitzen.

#### Derivate des Thio-o-kresols.

S. 371, Z. 11 v. o. statt „[4-Nitro-phenyl]-o-tolyl-sulfid, 4'-Nitro-2-methyldiphenylsulfid“ lies „[2-Nitro-phenyl]-o-tolyl-sulfid, 2'-Nitro-2-methyl-diphenylsulfid“.

**o,o-Ditolyldisulfoxyd**, **2,2'-Dimethyl-diphenyldisulfoxyd**  $C_{14}H_{14}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (S. 372). B. Aus o-Toluolsulfinsäure und konz. Schwefelsäure in der Kälte (HINDRICH, Soc. 97, 2591). — Prismen (aus Aceton). F: 97–98°.

**S-[4-Chlor-2-methyl-phenyl]-thioglykolsäure**  $C_8H_7O_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_2Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man setzt diazotiertes 5-Chlor-2-amino-toluol mit Kaliumxanthogenat um, verseift den Xanthogensäureester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und behandelt das

<sup>1)</sup> Zur Konstitution von Disulfoxyden vgl. S. 148 Anm.



Reaktionsprodukt mit Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 241 910, 245 631; C. 1912 I, 182, 1270; *Frdl.* 10, 497, 502). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder bei der Einw. von Chlorsulfonsäure Bis-[5-chlor-7-methyl-thionaphthen-(2)]-indigo (K. & Co.).

[4-Chlor-2-methyl-phenylsulfoxyd]-essigsäure  $C_6H_4O_2ClIS = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot SO \cdot CH_3 \cdot CO_2H$  (S. 372). B. [Aus S-[4-Chlor-2-methyl-phenyl]-thioglykolsäure .... durch Alkali-hypochlorit (KALLE & Co., D. R. P. 208 343; C. 1909 I, 1289); *Frdl.* 9, 579; Höchster Farbww., D. R. P. 221 261; C. 1910 I, 1660; *Frdl.* 10, 467).

4-Jod-2-mercapto-toluol, 5-Jod-thio-o-kresol  $C_7H_7IS = CH_3 \cdot C_6H_4I \cdot SH$ . B. Aus Trichlormethyl-[5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfid beim Erhitzen mit Anilin (ZINCKE, ROLLHÄUSER, B. 45, 1511). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 33—34°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

4-Jod-2-methylmercapto-toluol, Methyl-[5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfid  $C_8H_9IS = CH_3 \cdot C_6H_4I \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus diazotiertem Methyl-[5-amino-2-methyl-phenyl]-sulfid und KI (ZINCKE, ROLLHÄUSER, B. 45, 1510). — Gelbliche Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 176°. D: 1,53. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf flüchtig. — Bei der Einw. von Chlor in Chloroform entsteht 3-Trichlormethylmercapto-4-methyl-phenyljodidchlorid. Mit Brom in Chloroform entsteht in der Kälte ein Bromadditionsprodukt des Methyl-[4-brom-5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfids  $C_8H_8BrIS + Br_2(?)$  (s. u.).

4-Jod-2-trichlormethylmercapto-toluol, Trichlormethyl-[5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfid  $C_8H_7Cl_3IS = CH_3 \cdot C_6H_4I \cdot S \cdot CCl_3$ . B. Aus 3-Trichlormethylmercapto-4-methyl-phenyljodidchlorid in Chloroform und Kaliumjodid-Lösung (ZINCKE, ROLLHÄUSER, B. 45, 1511). — Nadeln (aus Benzin). F: 44—45°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Benzin. — Gibt mit Anilin in der Hitze N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und 5-Jod-thio-o-kresol.

4-Jodoso-2-trichlormethylmercapto-toluol  $C_8H_7OCl_2IS = CH_3 \cdot C_6H_4(IO) \cdot S \cdot CCl_3$  und Salz vom Typus  $CH_3 \cdot C_6H_4(IACl_2) \cdot S \cdot CCl_3$ . B. Das 3-Trichlormethylmercapto-4-methyl-phenyljodidchlorid entsteht aus Methyl-[5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfid und Chlor in Chloroform (ZINCKE, ROLLHÄUSER, B. 45, 1511). — 3-Trichlormethylmercapto-4-methyl-phenyljodidchlorid  $C_8H_7Cl_2IS = CH_3 \cdot C_6H_4(ICl_2) \cdot S \cdot CCl_3$ . Citronengelbe Krystalle. Beim Aufbewahren oder beim Schütteln mit Chloroform und Kaliumjodid-Lösung entsteht Trichlormethyl-[5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfid.

Methyl-[4-brom-5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfid  $C_8H_8BrIS = CH_3 \cdot C_6H_4BrI \cdot S \cdot CH_3$ . B. Ein Bromadditionsprodukt des Methyl-[4-brom-5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfids  $C_8H_8BrIS + Br_2(?)$  (s. u.) entsteht aus Methyl-[5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfid und Brom in Chloroform in der Kälte; es liefert bei der Einw. von  $NaHSO_3$  in Chloroform Methyl-[4-brom-5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfid (ZINCKE, ROLLHÄUSER, B. 45, 1510). — Krystalle (aus Benzin). F: 72°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, weniger löslich in Benzin. Gibt mit Brom das Ausgangsmaterial  $C_8H_8BrIS + Br_2(?)$  (rote Nadeln), das sich beim Aufbewahren an feuchter Luft zersetzt; bei der Einw. von Wasser entsteht Methyl-[4-brom-5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfoxyd.

Methyl-[4-brom-5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfoxyd  $C_8H_8OBrIS = CH_3 \cdot C_6H_4BrI \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Aus dem Bromadditionsprodukt des Methyl-[4-brom-5-jod-2-methyl-phenyl]-sulfids (s. o.) durch Einw. von Wasser (ZINCKE, ROLLHÄUSER, B. 45, 1510 Anm.). — Krystalle (aus Benzol). F: 184°.

#### Derivate des Seleno- und Telluro-o-kresols.

o.o-Ditolylselenid, 2,2'-Dimethyl-diphenylselenid  $C_{14}H_{14}Se = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Se$  (S. 373).

S. 373, Z. 19 v. o. statt „F: 61—72°“ lies „F: 61—62°“.

o.o-Ditolyltellurid, 2,2'-Dimethyl-diphenyltellurid  $C_{14}H_{14}Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te$  (S. 373). B. Bei der Einw. von  $TeBr_2$  oder  $TeCl_4$  auf o-Tolylmagnesiumbromid in Äther; die Reinigung erfolgt über das Dibromid (LEDERER, B. 48, 2052). — F: 37—38°.  $Kp_{15}$ : 202—203°. —  $C_{14}H_{14}Te + HgCl_2$ . Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 212° (L., B. 47, 278). —  $C_{14}H_{14}Te + HgBr_2$ . Blättchen (aus Eisessig), Nadeln (aus Alkohol). F: 199—200° (L., B. 48, 1423). —  $C_{14}H_{14}Te + HgI_2$ . Gelbe Schuppen (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 142—143° (L., B. 48, 1423). —  $C_{14}H_{14}Te + Hg(OH) \cdot NO_2$ . F: 98—99° nach vorhergehendem Sintern (L., B. 48, 1425).

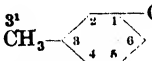
o.o-Ditolyltelluroxyd, 2,2'-Dimethyl-diphenyltelluroxyd  $C_{14}H_{14}OTe = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeO$  und salzartige Derivate. B. Aus o.o-Ditolyltellurid-dibromid durch Einw. von 5%iger Natronlauge (LEDERER, A. 391, 346). — Mikroskopische Säulen (aus Toluol). Sintern bei 199°. F: 205—206° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Toluol.

**Benifferung der von o-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 169.**

— Salze vom Typus  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeAc}_2$ . o.o-Ditolyltellurid-dichlorid  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$ . B. Man unterschichtet o.o-Ditolyltellurid in wenig Äther mit konz. Salzsäure und leitet in beide Schichten Sauerstoff ein (L., A. 391, 343). Täfelchen (aus absol. Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin. — o.o-Ditolyltellurid-dibromid  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$  (S. 373). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Alkohol und kaltem Ligroin (L., A. 391, 344). — o.o-Ditolyltellurid-dijodid  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeI}_2$ . B. Aus o.o-Ditolyltellurid und Jod in Äther (L., A. 391, 345). Granatrote Säulen (aus Chloroform), zinnoberrote Kryställchen (aus Ligroin). Sintert bei 170°. F: 175° bis 176°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Ligroin. — o.o-Ditolyltellurid-dinitrat  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{NO}_3)_2$ . B. Man erwärmt geschmolzenes o.o-Ditolyltellurid mit Salpetersäure (D: 1,2) (L., B. 49, 1084). Stäbchen (aus Chloroform + Äther oder aus Benzol + Äther). Leicht löslich in Benzol und absol. Alkohol in der Wärme, löslich in kaltem Chloroform. Wird durch Wasser in der Wärme allmählich hydrolysiert. — Salze vom Typus  $[(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeAc}]_2\text{O}$ .  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{OCl}_2\text{Te}_2 = [(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}]_2\text{O}$ . B. Aus o.o-Ditolyltellurid-dichlorid und siedendem Wasser (L., A. 391, 344). Prismen (aus Wasser oder Chloroform + absol. Alkohol). F: 220—222°. Leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Wasser und Alkohol. —  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{OBr}_2\text{Te}_2 = [(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}]_2\text{O}$ . B. Aus o.o-Ditolyltellurid-dibromid und siedendem Wasser (L., A. 391, 345). Aus je 1 Mol o.o-Ditolyltelluroxyd und o.o-Ditolyltellurid-dibromid in Toluol (L.). F: 224—225° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

**Methyl-di-o-tolyl-telluroniumhydroxyd**  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{OTe} = (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ . B. Das Jodid entsteht bei 14-tägigem Aufbewahren von o.o-Ditolyltellurid mit Methyljodid; man erhält die freie Base durch Behandlung des Jodids mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Wasser (LEDERER, A. 399, 271). — Halbfeste Masse. Wird durch siedendes Wasser nicht zersetzt. —  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Te} \cdot \text{Cl}$ . Vierseitige Tafeln (aus Wasser) mit ca. 2 Mol Wasser; schmilzt in seinem Krystallwasser bei 93°, erstarrt wieder und schmilzt dann bei 148°; Krystalle (aus Chloroform) mit  $\frac{1}{2}$  Mol Chloroform; F: 155—156° (Zers.) (L., B. 48, 1947). —  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Te} \cdot \text{Br}$ . Prismen (aus Wasser). F: 134—135° bei raschem Erhitzen; leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser (L., A. 399, 272). —  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Te} \cdot \text{I}$ . Krystalle (aus Wasser). F: 125—126° bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in warmem Chloroform, schwer in Wasser. Wird durch Alkohol zersetzt (L., A. 399, 271). —  $(\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Te})_2\text{CrO}_4$ . Säulen (aus Wasser). F: 161—162° (L., A. 399, 273). —  $(\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Te})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 171—172° (Zers.) bei schnellem Erhitzen (L., A. 399, 272). —  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Te} \cdot \text{NO}_3$ . Sechseckige Tafeln (aus Wasser). F: 155—157°; färbt sich leicht citronengelb (L., A. 399, 272). —  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Te} \cdot \text{Cl} + \text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ . Mikroskopische Säulen (aus Wasser). F: 186—187° (Zers.) (L., A. 399, 273; B. 48, 1948). —  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Te} \cdot \text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Nadeln (aus Wasser). F: 134—135° (Zers.) (L., A. 399, 273). —  $2\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Te} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Mikroskopische, vierseitige Säulen (aus Wasser). F: 186° (L., A. 399, 272). — Pikrat  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Te} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_3$ . Plättchen (aus Wasser). F: 143—144°.

**o.o.o-Tritolyltelluroniumhydroxyd**  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{OTe} = (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Te} \cdot \text{OH}$ . B. Das Jodid entsteht durch Umsetzung der aus 5 Mol o-Tolylmagnesiumbromid und 1 Mol  $\text{TeCl}_4$  in Äther erhaltenen Tritolyltelluroniumsalze mit KI (LEDERER, B. 44, 2292). —  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Te} \cdot \text{Cl}$ . Säulen (aus Alkohol + Äther). F: 175—176° (L., B. 48, 1949). —  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Te} \cdot \text{Br}$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 197—198°; ziemlich schwer löslich in Wasser (L., B. 48, 1949). —  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Te} \cdot \text{I}$ . Mikroskopische Säulen (aus Wasser oder Alkohol + Äther). F: 195—196°; leicht löslich in Wasser (L., B. 44, 2292). — Pikrat  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Te} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_3$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 182°; schwer löslich in Wasser (L., B. 48, 1948).

2. **m-Oxy-toluol, m-Kresol**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  (S. 373). <sup>31</sup> Stellungsbezeichnung in den von m-Kresol abgeleiteten Namen  $\text{CH}_3$   OH s. in nebenstehender Formel.

V. und B. Entsteht bei der trocknen Destillation des Torfs und findet sich daher im Torfkoksteer (BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, Z. ang. Ch. 27, 72). Findet sich im Tieftemperaturteer von Steinkohle neben wenig o- und p-Kresol (GLUUD, BREUER, C. 1919 IV, 914; vgl. PIOTET, A. ch. [9] 10, 286). — Aus 1,2-Dibrom-1-methyl-cyclohexanon-(3) beim Schütteln mit 2%iger Kalilauge (WALLACH, A. 414, 283). Bei der Reduktion von m-Oxy-benzaldehyd mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLEMMENSEN, B. 47, 60). — Über Verfahren zur Reinigung des technischen, p-Kresol enthaltenden Produktes s. S. 168.

#### Physikalische Eigenschaften.

Riecht schwach nach Leder (CLEMMENSEN, B. 47, 61). E: 10,0° (DAWSON, MOUNT-FORD, Soc. 113, 937, 10,9° (KENDALL, Am. Soc. 36, 1236).  $\text{Kp}_{760}$ : 202,2° (FOX, BARKER, J. Soc. chem. Ind. 37 T [1918], 271, 201,8° (korr.) (MASSE, LEROUX, C. r. 163, 361; Bl. [4] 21, 3);  $\text{Kp}_{750}$ : 201,5° (CLEMMENSEN, B. 47, 60).  $\text{D}_4^{20}$ : 1,034 (RICHARDS, STULL, MATHEWS,

SPEYERS, *Am. Soc.* **34**, 986; 1,0340 (BIRON, NIKITIN, JACOBSON, *Ж.* **45**, 2006; *C.* **1914 I**, 1052);  $D_4^{25}$ : 1,0295 (DAW., MOUNT.);  $D_4^{25}$ : 1,014 (THOLE, *Soc.* **97**, 2601);  $D_4^{25}$ : 1,0419;  $D_4^{25}$ : 1,0240;  $D_4^{25}$ : 1,0072 (SCHWERS, *J. Chim. phys.* **9**, 50); Dichte  $D_4^{25}$  zwischen  $0^\circ$  (1,0493) und  $110^\circ$  (0,9594): BRAMLEY, *Soc.* **109**, 438, 440; Dichte zwischen  $20^\circ$  (1,0339) und  $75^\circ$  (0,9934): KREMANN, MEINGAST, GUGL, *M.* **35**, 1295. Isotherme Kompressibilität bei  $20^\circ$  zwischen 100 und 500 megabar:  $43,5 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/megadyn (R., Sr., M., Sr., *Am. Soc.* **34**, 989). Viscosität zwischen  $0^\circ$  (0,844 g/cmsec) und  $110^\circ$  (0,01023 g/cmsec): BR., *Soc.* **109**, 438. Viscosität bei  $18^\circ$ : 0,169 g/cmsec (FAUST, TAMMANN, *Ph. Ch.* **71**, 53); bei  $45^\circ$ : 0,0506 g/cmsec (THOLE, *Soc.* **97**, 2601); bei  $12^\circ$  und  $64^\circ$ : KR., G., MEI., *M.* **35**, 1383; bei  $9,5^\circ$  und  $77^\circ$ : KR., BORJANOVICS, *M.* **37**, 71; zwischen  $33^\circ$  und  $111^\circ$ : KR., SCHNIDERSCHITSCH, *M.* **37**, 4. Verschiebungselastizität: F., T. Oberflächenspannung zwischen  $16^\circ$  (35,6 dyn/cm) und  $81^\circ$  (31,8 dyn/cm): KREMANN, MEINGAST, *M.* **35**, 1345. Spezifische Wärme zwischen  $0^\circ$  und  $20^\circ$ : 0,479 cal/g (BRAMLEY, *Soc.* **109**, 508). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 896,0 kcal/Mol (SWARTS, *R.* **32**, 81; vgl. *C.* **1912 II**, 1964). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, MC CLELAND, *Soc.* **108**, 1092. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 69.

Adsorption durch Eiweißstoffe in wäBr. Lösung: COOPER, *Biochem. J.* **6**, 379. Fällung von Eiweiß-Lösungen durch m-Kresol: C., *Biochem. J.* **7**, 177. — Löslichkeit von m-Kresol in Wasser (in Gramm auf 100 g Lösung) zwischen  $-0,2^\circ$  (2,24) und der kritischen Lösungstemperatur  $147,0^\circ$  (35,1); Löslichkeit von Wasser in m-Kresol zwischen  $13,2^\circ$  (12,4) und der kritischen Lösungstemperatur: SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, *Soc.* **107**, 1206. Thermische Analyse der binären Systeme mit Trichloressigsäure (Bildung einer Verbindung mit 1 Mol Trichloressigsäure?): KENDALL, *Am. Soc.* **38**, 1315; mit Benzol (Eutektikum bei 39 Mol.-% Benzol und  $-22^\circ$ ): KREMANN, BORJANOVICS, *M.* **37**, 69. Thermische Analyse der Gemische mit Phenol und mit Pikrinsäure s. S. 185. Thermische Analyse des Systems mit o-Kresol (es bildet sich anscheinend eine Verbindung mit 2 Mol o-Kresol, die mit m-Kresol ein Eutektikum bei  $1,5^\circ$  und 83,7% m-Kresol aufweist): DAWSON, MOUNTFORD, *Soc.* **113**, 929; vgl. FOX, BARKER, *J. Soc. chem. Ind.* **37 T** [1918], 270; mit p-Kresol: D., M.; vgl. F., B.; mit Anilin: KR., Bo., *M.* **37**, 64; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, *G.* **43 II**, 720; mit Dimethylpyron: KENDALL, *Am. Soc.* **36**, 1236; mit Pyridin: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 477. Thermische Analyse der ternären Systeme von m-Kresol und Anilin mit Benzol bzw. Äthylacetat bzw. Alkohol: KR., Bo., *M.* **37**, 64. Schmelzpunkte einiger ternärer und quartärer Gemische mit Phenol, o- und p-Kresol: MASSE, LEROUX, *C. r.* **163**, 362; *Bl.* [4] **21**, 4; DAWSON, MOUNTFORD, *Soc.* **113**, 932. Siedepunkte von Gemischen mit Phenol: F., B. — Dichten wäBr. Lösungen: SCHWERS, *J. Chim. phys.* **9**, 50. Dichten der Gemische mit Anilin: BIRON, NIKITIN, JACOBSON, *Ж.* **45**, 2005; *C.* **1914 I**, 1052. Dichten und Viscositäten von binären Gemischen mit Benzol, Toluol, Dimethylanilin und o-Toluidin: KREMANN, MEINGAST, GUGL, *M.* **35**, 1289, 1295, 1383, 1385; mit Pyridin: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 438. Dichten und Viscositäten von ternären Gemischen mit Benzol und Anilin: KR., BORJANOVICS, *M.* **37**, 71; mit Benzol und Dimethylanilin: KR., SCHNIDERSCHITSCH, *M.* **37**, 3. Oberflächenspannung einer gesättigten wäBr. Lösung: BERZELLER, *Bio. Z.* **66**, 204. Oberflächenspannung der binären Systeme mit Benzol, Toluol, Dimethylanilin und o-Toluidin: KREMANN, MEINGAST, *M.* **35**, 1345, 1356. Wärmetönung beim Mischen von m-Kresol mit Pyridin und spezifische Wärme der entstandenen Gemische: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 508. Wärmetönung beim Mischen mit Benzol, Toluol, Dimethylanilin und spezifische Wärme einiger Gemische: KR., M., GUGL, *M.* **35**, 1306, 1310, 1316, 1319, 1321. — Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] **96**, 75. [Phosphoreszenz .... DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909 II**, 959, 1618]; *C. r.* **151**, 945. Fluoreszenzspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 39. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *J. Chim. phys.* **11**, 765. Potentialdifferenzen zwischen Salzlösungen in Wasser und in m-Kresol: BEUTNER, *Ph. Ch.* **87**, 398. Zerstäubungselektrizität von m-Kresol enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **51**, 542. Elektrische Doppelbrechung benzolischer Lösungen: LIPPMAHN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser bei  $25^\circ$ :  $k = 0,98 \times 10^{-10}$  (ermittelt durch Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Gegenwart von Natrium-m-kresolat) (BOYD, *Soc.* **107**, 1540).

#### Chemisches Verhalten.

m-Kresol liefert beim Überleiten über  $ThO_2$  bei ca.  $400^\circ$  m,m-Ditolyläther, bei ca.  $450^\circ$  daneben ein Dimethyldiphenylenoxyd (?) (Syst. No. 2370) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **151**, 493; vgl. MAILHE, *Bl.* [4] **13**, 173; *Ch. Z.* **35**, 486). Färbt sich im Sonnenlicht an der Luft rot (GIBBS, *Am. Soc.* **34**, 1196; vgl. CLEMMENSEN, *B.* **47**, 61). Liefert bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig Toluhydrochinon, Toluchinon und Orcin (HENDERSON, BOYD, *Soc.* **97**, 1667). (m-Kresol liefert bei der Hydrierung mit .... Wasserstoff .... Nickel .... *A. ch.* [8] **10**, 553); außerdem entstehen Toluol und

Hexahydrotoluol (SKITA, RITTER, *B.* 44, 672). Gibt mit Chlor unter verschiedenen Bedingungen — entgegen CLAUS, SCHWEITZER (*B.* 19, 930) — kein Dichlor-m-kresol, sondern 2.4.6-Trichlor-m-kresol (CROWTHER, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 545; v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] 91, 369), das auch bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf m-Kresol entsteht (RAIFORD, *Am.* 46, 423); außerdem entstehen beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von m-Kresol in kaltem oder heißem Eisessig oder in 90%iger Essigsäure 2.4.5.6.6.1<sup>1</sup>-Hexachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), 3.5.6-Trichlor-toluchinon und 2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (v. W., Z.). m-Kresol liefert mit 1 Mol Brom in CCl<sub>4</sub>-Lösung bei —5° bis —10° 4-Brom-m-kresol (v. W., Z., *J. pr.* [2] 91, 376). Gibt mit SOCl<sub>2</sub> in einer CS<sub>2</sub>-Pyridin-Lösung Schwefligsäure-di-m-tolyl-ester (RICHTER, *B.* 49, 2341; BASF, D. R. P. 303033; *C.* 1918 I, 499; *Frdl.* 13, 254). Liefert beim Erhitzen mit der halben Gewichtsmenge rauchender, 30% SO<sub>2</sub> enthaltender Schwefelsäure auf 140° zwei Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfone (Syst. No. 556) vom Schmelzpunkt 115—116° und 196—197° neben 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6) und einer 3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 1552) (ZEHENTER, *M.* 40, 377). Bei der trocknen Destillation von Aluminium-m-kresolat entstehen m,m-Ditolyl-äther, 3.6-Dimethyl-xanthen, ein Dimethyl-m-tolyl-xanthen (?) (Syst. No. 2374) und eine bei 135° schmelzende und bei 97° erstarrende Verbindung (RUSZIG, *Z. ang. Ch.* 32, 38). — Kondensation mit Formaldehyd zu einem Trioxymethylbenzol: BASF, D. R. P. 300567; *C.* 1917 II, 578; *Frdl.* 13, 689. Herstellung künstlicher Harze durch Kondensation von m-Kresol mit Formaldehyd oder dessen Polymeren: Chem. Fabr. ALBERT, BEREND, D. R. P. 301374, 304384; *C.* 1919 IV, 918, 1053; *Frdl.* 13, 650, 652; vgl. J. SCHEIBER, K. SÄNDIG, Die künstlichen Harze [Stuttgart 1929]. m-Kresol gibt mit Aceton bei Gegenwart von HCl oder von POCl<sub>3</sub> bei 100° eine Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (s. bei 3.4<sup>1</sup>-Dioxy-1-methyl-4-isopropylbenzol, Syst. No. 557) (ZINCKE, GARBEL, *A.* 386, 303). Liefert mit Benzoylchlorid und AlCl<sub>3</sub> m-Kresylbenzoat und zwei x-Benzoyl-m-kresole (HELLER, *B.* 46, 1503). Umsetzung von m-Kresol mit Oxalsäure: SCHMIDLIN, LANG, *B.* 45, 910. Beim Erwärmen von m-Kresol mit Mandelsäure und 73%iger Schwefelsäure entsteht das Lacton der 2-Oxy-4-methyl-diphenyl-essigsäure (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* 30, 130; vgl. STÖRMER, *B.* 44, 1860); mit 2-Methoxymandelsäurenitril und 73%iger Schwefelsäure bildet sich das Lacton der 2-Oxy-2'-methoxy-4-methyl-diphenyl-essigsäure (ST., FRIEMEL, *B.* 44, 3262). Kondensation mit α,β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure: ST., FR., *B.* 44, 3256. Beider Kondensation mit α-Methylacetessigsäureäthylester in Gegenwart von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht eine geringe Menge 2.3.5(?)-Trimethylchromon (PETSCHKE, SIMONIS, *B.* 46, 2020; S., LEHMANN, *B.* 47, 695; vgl. BAKER, *Soc.* 1927, 2898). Kondensation mit α-Benzylacetessigsäureäthylester in Gegenwart von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: JACOBSON, GHOSH, *Soc.* 107, 431; vgl. BAK., *Soc.* 127, 2349; BARGELLINI, *G.* 55, 946. m-Kresol gibt mit Aceton-α-α'-dicarbonsäurediäthylester in konz. Schwefelsäure 7-Methylcumarin-essigsäure-(4) und ihren Äthyl- und m-Tolyl-ester (FRIES, VOLK, *A.* 379, 100); reagiert analog mit α-Chloracetessigsäureäthylester, mit Oxal-essigester und mit Chloroxal-essigsäurediäthylester (DEY, *Soc.* 107, 1645, 1649). Vereinigt sich mit 1 Mol Epichlorhydrin in Gegenwart von 0,025 Mol NaOH in Wasser zu γ-Chlor-β-oxy-α-m-kresoxypropan (MARLE, *Soc.* 101, 312). Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat: BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123.

Physiologische Wirkung: A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 913—924; ferner HALLER, *C.* 1910 I, 1039. Wirkung auf Samen: TRAUBE, ROSENSTEIN, *Bio. Z.* 95, 92.

Zur Farbreaktion mit FeCl<sub>3</sub> vgl. CLEMMENSEN, *B.* 47, 61. Das Phenylurethan schmilzt bei 121—122° (WEHUIZEN, *C.* 1919 III, 429; *R.* 37, 268). — Nachweis als m-Tolyl-[4-nitrobenzyl]-äther (F: 51°): REID, *Am. Soc.* 39, 307. Bestimmung von Phenol, o-, m- und p-Kresol nebeneinander s. S. 70, 168.

#### Additionelle Verbindungen und Salze des m-Kresols.

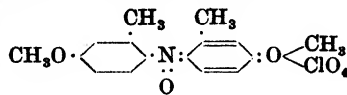
Verbindung von m-Kresol mit Oxalsäure 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> („Kresosteril“). *B.* Aus m-Kresol und Oxalsäure in der Kälte (RÜTGERS-Werke A. G., GENTSCH, D. R. P. 229143; *C.* 1911 I, 179; *Frdl.* 10, 1082). Zersetzt sich bei 51° in die Komponenten. Ziemlich löslich in Wasser. Desinfizierende Wirkung: BIEROTTE, HASERODT, *C.* 1910 II, 1397. — Eine Verbindung aus 1 Mol m-Kresol und 1 Mol Oxalsäure wurde von SCHMIDLIN, LANG (*B.* 45, 909) beschrieben. — Verbindung von m-Kresol mit Phenol 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 25,9° (DAWSON, MOUNTFORD, *Soc.* 113, 927; vgl. FOX, BARKER, *J. Soc. chem. Ind.* 37 T [1918], 270). Weist Eutektika mit m-Kresol bei 7,3° und 95,2 Gew.-% m-Kresol, bzw. mit Phenol bei 20,2° und 44,8 Gew.-% m-Kresol auf. — Pikrat 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Gelbe Nadeln. F: 61,6° (KENDALL, *Am. Soc.* 38, 1319). Thermische Analyse des Systems mit m-Kresol und Pikrinsäure: K.

Natriumsalz. Fluoreszenzspektrum der alkoh. Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 39. Hydrolysegrad in wäBr. Lösung: BOYD, *Soc.* 107, 1540. — IMg·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Aus

m-Kresol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, *Ж.* 45, 866; *C.* 1914 I, 627). Zäh Masse. Bildungswärme: TSCH., *Ж.* 45, 1919; *C.* 1914 I, 1827. Wärmetönung bei der Addition von 1, 2 und 3 Mol m-Kresol in Benzol: TSCH., *Ж.* 45, 866.

### Funktionelle Derivate des m-Kresols.

**3-Methoxy-toluol, Methyl-m-tolyl-äther, m-Kresol-methyläther**  $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 376). *B.* Durch Überleiten eines Gemisches von m-Kresol und Methanol über  $ThO_2$  bei 400–420° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 361). —  $D_{20}^{25}$ : 0,9725 (DOBROSSERDOW, *Ж.* 43, 119; *C.* 1911 I, 954);  $D_{45}^{25}$ : 0,9546 (THOLE, *Soc.* 97, 2601). Viskosität der unverdünnten Substanz bei 45° (0,00875 g/cm sec) und einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: TH. Absorptionsspektrum des Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 76. (Phosphoreszenz . . . DZIERZBIKI, KOWALSKI, *C.* 1909 II, 959, 1618); *C. r.* 151, 945. Dielektr.-Konst. bei 19,5°: 3,62 ( $\lambda = 60$  cm) (Do.). — Spaltet beim Überleiten über Nickel in Gegenwart von Wasserstoff bei 350–380° m-Kresol ab (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 11, 123). Bildet bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  2,4,5,6-Tetrabrom-m-kresol (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 780). Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,35) in Eisessig + konz. Schwefelsäure und folgenden Umsetzung mit  $HClO_4$ -Lösung die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 1855) (K. H. MEYER, BILLROTH, *B.* 52, 1484).



**3-Äthoxy-toluol, Äthyl-m-tolyl-äther, m-Kresol-äthyläther**  $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 376). *B.* Durch Überleiten eines Gemisches von m-Kresol und Alkohol über Thoriumdioxid bei 420° (MAILHE, *Ch. Z.* 35, 486). —  $K_p$ : 189° (M.). Absorptionsspektrum des Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 76. — Liefert bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  2,4,5,6-Tetrabrom-m-kresol (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 780).

**[ $\beta$ -Brom-äthyl]-m-tolyl-äther**  $C_9H_{11}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . *B.* Beim Kochen von Natrium-m-kresylat mit Äthylbromid in wäßr. Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 440). —  $K_{p_{14}}$ : 136–137°.

**Ällyl-m-tolyl-äther**  $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$ . *B.* Beim Kochen von m-Kresol mit Ällylbromid und  $K_2CO_3$  in Aceton (CLAISEN, EISLER, *A.* 401, 57). —  $K_{p_{12}}$ : 92–94°;  $K_{p_{700}}$ : 211–214°.  $D_{15}^{25}$ : 0,965. — Lagert sich bei 210–240° in 3-Oxy-1-methyl-x-älylbenzol um.

**Phenyl-m-tolyl-äther, 3-Methyl-diphenyläther**  $C_{13}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S.* 377). *B.* Aus Phenol und m-Kresol bei 380–450° in Gegenwart von Thoriumdioxid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 155, 261). Durch Erhitzen von Kalium-m-kresylat, gelöst in m-Kresol, mit Chlorbenzol auf 200–220° (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 269543; *C.* 1914 I, 591; *Frdl.* 11, 183). —  $K_p$ : 120–121° (F.);  $K_p$ : 271–273° (S., M.).

**m,m-Ditolyläther, m,m-Dikresyläther, 3,3'-Dimethyl-diphenyläther**  $C_{14}H_{16}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2O$  (*S.* 377). *B.* Als Hauptprodukt beim Überleiten von m-Kresol über  $ThO_2$  bei etwa 400° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 493; M., *Ch. Z.* 35, 486). —  $K_p$ : 284°.

**Äthylenglykol-mono-m-tolyläther,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -m-kresoxy-äthan**  $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus m-Kresol und Äthylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von 0,05 Mol Natriumäthylat bei 70°; Geschwindigkeit der Reaktion: BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123, 2133. —  $K_{p_{18}}$ : 145–147°.

**Carbaminsäure-[ $\beta$ -m-kresoxy-äthylester]**  $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Phosgen auf Äthylenglykol-mono-m-tolyläther in Benzol in Gegenwart von Dimethylanilin und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 269938; *C.* 1914 I, 828; *Frdl.* 11, 951). — F: 114°.

**Propylenglykol- $\beta$ -m-tolyl-äther,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -m-kresoxy-propan**  $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ <sup>1</sup>). *B.* Beim Erhitzen von Natrium-m-kresylat mit 2-Chlorpropanol-(1) (BAYER & Co., D. R. P. 282991; *C.* 1915 I, 815; *Frdl.* 12, 690). —  $K_{p_{20}}$ : 130–135°.

**$\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -m-tolyläther,  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -m-kresoxy-propan**  $C_{10}H_{13}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus je 1 Mol m-Kresol und Epichlorhydrin in Gegenwart von  $\frac{1}{40}$  Mol NaOH in Wasser bei Zimmertemperatur (MARLE, *Soc.* 101, 312). —  $K_{p_{12}}$ : 167,5° (korr.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 108–108,5° (korr.).

**Glycerin- $\alpha$ -m-tolyläther,  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\gamma$ -m-kresoxy-propan**  $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (vgl. *S.* 377). *B.* Beim Erwärmen von m-Kresol mit Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin in wäßr. Natronlauge (MARLE, *Soc.* 101, 311) oder in absol.-alkohol.

<sup>1</sup>) Ist wahrscheinlich durch  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -m-kresoxy-propan verunreinigt; vgl. 2-Chlorpropanol-(1), *Ergw.* Bd. I, S. 180.

Natriumäthylat-Lösung (ABDERHALDEN, BAUMANN, *H.* 72, 51). — Tafeln. F: 60° (korr.) (M.), 65—70° (A., B.).  $K_{p15,5}$ : 198,5° (M.). — Gibt mit  $FeCl_3$  die Farbreaktion des m-Kresols (A., B.).

Essigsäure-m-tolyester, m-Tolylacetat, m-Kresylacetat  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 379). Absorptionsspektrum des Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Benzol-Lösung: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 80. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natriumäthylat in absol. Alkohol: FR., *J. pr.* [2] 97, 86.

Isovaleriansäure-m-tolyester  $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus m-Kresol und Isovaleriansäure in Gegenwart von  $POCl_3$  (EINHORN, *C.* 1915 II, 739). —  $K_{p750}$ : 185°.  $D_{25}^{25}$ : 0,9895.

Ölsäure-m-tolyester  $C_{25}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von Ölsäurechlorid mit m-Kresol (SULZBERGER, *Z. ang. Ch.* 27, 40). —  $K_p$ : ca. 240°. Löslich in Fett-Lösungsmitteln.

Oxalsäure-di-m-tolyester, Di-m-tolyl-oxalat  $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (S. 379). Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (korr.) (SCHMIDLIN, LANG, *B.* 45, 909).

m-Kresoxyessigsäure-äthylester  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man erhitzt Natrium-m-kresylat mit Chloressigsäureäthylester in absol. Alkohol (HEWITT, JOHNSON, POPE, *Soc.* 103, 1629). — Flüssigkeit.  $K_{p752}$ : 251—252° (unkorr.).

Diglykolsäure-di-m-tolyester  $C_{16}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)_2O$ . B. Durch Einw. von Diglykolsäuredichlorid auf m-Kresol in 2n-Natronlauge oder in Gegenwart von Dimethylanilin (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 223305; *C.* 1910 II, 349; *Frdl.* 10, 1085). — Nadeln (aus Methanol). F: 63°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol und Äther.

[ $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -dimethylamino-propyl]-m-tolyl-äther,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -m-kresoxy- $\gamma$ -dimethylamino-propan  $C_{14}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Glycid-m-tolyläther (Syst. No. 2380) und Dimethylamin in Benzol bei 100° (BRENNANS, *Bl.* [4] 13, 535). —  $K_{p14}$ : 178—180°.

Schwefelsäure-di-m-tolyester, Di-m-tolyl-sulfit  $C_{14}H_{14}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2SO$ . B. Aus m-Kresol und Thionylchlorid in  $CS_2$  in Gegenwart von Pyridin (RICHTER, *B.* 49, 2341; BASF, D. R. P. 303033; *C.* 1918 I, 499; *Frdl.* 13, 254). — Schwach nach  $SO_2$  riechende Flüssigkeit.  $K_{p12}$ : 195—196° (korr.). — Sehr beständig gegen Wasser und Alkalien.

Orthoschwefelsäure-tri-m-tolyester  $C_{21}H_{22}O_4S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3S \cdot OH$ . B. Das Sulfat entsteht aus Di-m-tolyl-sulfit und konz. Schwefelsäure; die freie Säure erhält man durch Lösen des Sulfats in warmer Kalilauge und Behandeln der stark mit Wasser verdünnten Lösung mit Pyridin und Pyridinhydrochlorid (RICHTER, *A.* 416, 300). — Amorphes Pulver. F: 267° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Alkalien. Eine 50%ige Lösung in heißem verdünntem Alkohol färbt rotes Lackmuspapier blau. —  $(C_{21}H_{22}O_4S)_2SO_4$ . Krystalle (aus verd. Ameisensäure). F: 315° (Zers.). Färbt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure dunkelblau.

Methanildisulfonsäure-di-m-tolyester, Methionsäure-di-m-tolyester  $C_{18}H_{16}O_6S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2)_2CH_2$ . B. Aus Methionsäuredichlorid und m-Kresol in siedendem Toluol (SCHROETER, *A.* 418, 209). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56°. Löslich in Alkalien. — Einw. von Kalium und Methyljodid in Benzol: SCH., *A.* 418, 226. — Bactericide Wirkung: SCH., *A.* 418, 209.

#### Substitutionsprodukte des m-Kresols.

1,1,1,1-Trifluor-3-oxy-toluol, 3,3,3,3-Trifluor-m-kresol, 3-Oxy-benzotrifluorid  $C_7H_5OF_3 = CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Durch Diazotieren von 3-Amino-benzotrifluorid und Zersetzen des Diazoniumsulfats mit verd. Schwefelsäure (SWARTS, *C.* 1913 II, 760). — F: —1,8° bis —1,9° (Sw.).  $K_p$ : 173,3° (Sw.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 761,9 kcal/Mol (SWARTS, *C.* 1913 II, 1964; *R.* 32, 72; SWIETOSLAWSKI, BOBIŃSKA, *J. Chim. phys.* 24, 546). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 11, 162.

4-Chlor-3-oxy-toluol, 6-Chlor-m-kresol  $C_7H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot OH$ . B. Neben 6-Chlor-3-oxy-toluol bei der Einw. der zur Chlorierung des m-Kresols notwendigen Menge Chlor oder  $SO_2Cl_2$  auf Roh-Kresol (Gemisch von m- und p-Kresol; vgl. a. S. 168) (RASCHIG, D. R. P. 232071; *C.* 1911 I, 854; *Frdl.* 10, 149). — Stark campherähnlich riechende Flüssigkeit.  $K_{p760}$ : 196°.  $D_{25}^{25}$ : 1,215.

6-Chlor-3-oxy-toluol, 4-Chlor-m-kresol  $C_7H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot OH$  (S. 381). B. Neben 4-Chlor-3-oxy-toluol bei der Einw. der zur Chlorierung des m-Kresols notwendigen Menge Chlor oder Sulfurylchlorid auf Roh-Kresol (Gemisch von m- und p-Kresol; vgl. a. S. 168) (RASCHIG, D. R. P. 232071; *C.* 1911 I, 854; *Frdl.* 10, 149). Man sulfuriert das rohe Chlorierungsprodukt von m-Kresol oder Roh-Kresol mit konz. Schwefelsäure bei 100° und erhitzt das Natriumsalz der entstandenen Sulfonsäure mit  $H_2SO_4$  (3:1) auf 140° (LIEBRECHT,

**Benifferung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 183.**

D. R. P. 233118; *C.* 1911 I, 1263; *Frdl.* 10, 150). — F: 66° (L.). Kp: 235° (R.). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes in  $CO_2$ -Atmosphäre bildet sich 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure (v. WALTHER, ZIFFER, *J. pr.* [2] 91, 380; J. D. RIEDEL A. G., D. R. P. 275093; *C.* 1914 II, 97; *Frdl.* 12, 682). Beim Auflösen von 6-Chlor-3-oxy-toluol in heißer  $Na_2CO_3$ -Lösung und Einleiten der berechneten Menge Chlor entsteht *eso*-Dichlor-*m*-kresol (S. 189) (v. WALTHER, ZIFFER, *J. pr.* [2] 91, 375). 6-Chlor-3-oxy-toluol gibt bei der Nitrierung in Eisessig oder Essigsäure 6-Chlor-4-nitro-3-oxy-toluol (v. W., Z., *J. pr.* [2] 91, 411; GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* 105, 1890) und 6-Chlor-2,4-dinitro-3-oxy-toluol (v. W., Z.). Liefert mit Chloroform in alkal. Lösung 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzaldehyd (v. W., DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] 92, 121). Gibt mit Oxalessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 6-Chlor-7-methyl-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester neben einer bei 180—181° schmelzenden Substanz (DEY, *Soc.* 107, 1645); reagiert analog mit Acetessigester und Acetondicarbonsäure (DEY, *Soc.* 107, 1642). — Desinfektionskraft: PALLESEN, *C.* 1913 I, 1048; SCHOTTLEUS, *C.* 1915 I, 1276; MESSERSCHMIDT, *C.* 1915 I, 1276; FRIEDENTHAL, *Bio. Z.* 94, 63. Über die Verwendung als Desinfektionsmittel vgl. HOFFMANN-LA ROCHE, D. R. P. 246043; *C.* 1912 I, 1648; LIEBRECHT, D. R. P. 244827; *C.* 1912 I, 1068; SCHÜLKE & MAYR, FLEMING, D. R. P. 247410; *C.* 1912 II, 165; *Frdl.* 11, 1212; v. GENTL, RAMBOUSEK, *Ch. Z.* 38, 221. —  $2NaC_6H_4OCl + C_6H_5OCl$  („Grotan“). Krystalle. Leicht löslich in Alkohol (SCH. & M., F.). —  $KC_6H_4OCl + 2C_6H_5OCl$ . Krystalle. Leicht löslich in Alkohol (SCH. & M., F.). —  $KC_6H_4OCl + C_6H_5OCl$ . Krystalle. Leicht löslich in Alkohol (SCH. & M., F.).

4(P)-Chlor-di-*m*-tolyläther, 4(P)-Chlor-3,3'-dimethyl-diphenyläther  $C_{14}H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Durch Einleiten von Chlor in die  $CCl_4$ -Lösung von *m,m*-Ditolyläther in Gegenwart von Jod (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 11, 291). — Kp: 312°.  $D_{15}^{25}$ : 1,1630.  $n_D^{20}$ : 1,588.

4,4'(P)-Dichlor-di-*m*-tolyläther, 4,4'(P)-Dichlor-3,3'-dimethyl-diphenyläther  $C_{14}H_{11}OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot C_6H_4Cl \cdot CH_3$ . B. Durch Einleiten von Chlor in die  $CCl_4$ -Lösung von *m,m*-Ditolyläther in Gegenwart von Jod (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 11, 291). — Kp: 336—338°.  $D_{15}^{25}$ : 1,2882.  $n_D^{20}$ : 1,606.

Äthylenglykol-mono-[4-chlor-3-methyl-phenyläther]  $C_{10}H_{11}O_2Cl = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl \cdot CH_3$ . B. Durch Umsetzen des Kaliumsalzes von 4-Chlor-*m*-kresol mit Äthylenchlorhydrin in Alkohol (I. G. Farbenindustrie A.-G., Priv.-Mitt.).

[β-Carbaminyl-oxy-äthyl]-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-äther, Carbamidsäure-β-(4-chlor-3-methyl-phenoxy)-äthylester  $C_{10}H_{11}O_2NCl = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylenglykol-mono-[4-chlor-3-methyl-phenyläther] durch Umsetzen mit Phosgen in Gegenwart von Dimethylanilin und Behandeln des entstandenen Chlorameisensäureesters mit wädr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 269938; *C.* 1914 I, 828; *Frdl.* 11, 951). — F: 132°.

N-[β-Oxy-äthyl]-carbamidsäure-β-(4-chlor-3-methyl-phenoxy)-äthylester  $C_{12}H_{15}O_2NCl = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylenglykol-mono-[4-chlor-3-methyl-phenyläther] durch Behandeln mit Phosgen in Benzol in Gegenwart von Dimethylanilin und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit β-Amino-äthylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 269938; *C.* 1914 I, 828; *Frdl.* 11, 951). — F: 93°.

Glycerin-α-[4-chlor-3-methyl-phenyläther]  $C_{10}H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (vgl. S. 382). B. Beim Kochen von 6-Chlor-3-oxy-toluol mit Glycerin-α-monochlorhydrin in absolut-alkoholischer Natriumäthylat-Lösung (ABDERHALDEN, BAUMANN, *H.* 73, 51). — Nadeln (aus Benzol). F: gegen 90°.

Kohlensäure-methylester-[4-chlor-3-methyl-phenylester]  $C_9H_9O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Schütteln von 6-Chlor-3-oxy-toluol mit je 1 Mol Chlorameisensäuremethylester und Natronlauge (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] 92, 115). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 135°.

Kohlensäure-äthylester-[4-chlor-3-methyl-phenylester]  $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Beim Schütteln von 6-Chlor-3-oxy-toluol mit Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] 92, 115). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 148°.

Kohlensäure-bis-[4-chlor-3-methyl-phenylester], Bis-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-carbonat  $C_{18}H_{17}O_4Cl_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O)_2CO$ . B. Beim Einleiten von Phosgen in eine alkal. Lösung von 6-Chlor-3-oxy-toluol (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] 92, 113). — Krystallfäden (aus Ligroin). F: 141°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und  $CCl_4$ , löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther und Petroläther. — Liefert mit trockenem Natriumäthylat bei 215° im Wasserstoffstrom geringe Mengen 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure.

4-Chlor-3-methyl-phenoxyessigsäure  $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-oxy-toluol mit Chloressigsäure und Natronlauge auf dem Wasser-

**Benifferung der von *m*-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 183.**



bad (v. WALTHER, DEMMELEYER, *J. pr.* [2] 92, 116). — Prismen (aus Wasser). F: 176°. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol, Äther und Eisessig; schwer löslich in Benzol,  $\text{CCl}_4$ , Chloroform und heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser. — Die Salze von  $\text{NH}_4$ , Na und K sind in Wasser und 96%igem Alkohol ziemlich leicht löslich, schwerer löst sich das Calciumsalz, noch schwerer die Salze von Cu, Ag und Pb. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl})_2$ . Blättchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser und 96%igem Alkohol in der Kälte, leichter in der Wärme.

**4-Chlor-3-methyl-phenoxyessigsäure-methylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Einleiten von HCl in eine methylalkoholische Lösung von 4-Chlor-3-methyl-phenoxyessigsäure (v. WALTHER, DEMMELEYER, *J. pr.* [2] 92, 118). Schwach aromatisch riechende Blättchen (aus Petroläther). F: 37°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Chloroform und  $\text{CCl}_4$ .

**4-Chlor-3-methyl-phenoxyessigsäure-äthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Schwach aromatisch riechende Blättchen (aus Petroläther). F: 32° (v. WALTHER, DEMMELEYER, *J. pr.* [2] 92, 118). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

**1<sup>1</sup>-Chlor-3-methoxy-toluol, 3-Methoxy-1-chlormethyl-benzol, 3-Methoxy-benzylchlorid**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{OCl} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf 3-Methoxybenzylalkohol in Chloroform-Lösung (PSCHORR, *A.* 391, 44). —  $\text{Kp}_{13}$ : 124°.

**x.x-Dichlor-3-oxy-toluol, eso-Dichlor-m-kresol**  $\text{C}_7\text{H}_7\text{OCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{OH}$  (*S.* 382). Das Präparat von CLAUD, SCHWEITZER (*B.* 19, 930) war vermutlich 2.4.6-Trichlor-m-kresol (CROWTHER, MC COMBIE, *Soc.* 103, 545; vgl. dagegen v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] 91, 374). eso-Dichlor-m-kresol entsteht bei der Einw. von Chlor auf m-Kresol nicht (C., Mc C.; v. W., Z.); es bildet sich nach v. W., Z. beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine sodaalkalische Lösung von 4-Chlor-m-kresol. eso-Dichlor-m-kresol oder 2.4.6-Trichlor-m-kresol wurde ferner bei der Einw. von Chlor auf 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) und 3-Oxy-1-methyl-benzol-disulfonsäure-(2.6 oder 4.6) erhalten (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* 41, 2033). — Nadeln (aus Äther). F: 45–46° (v. W., Z.).

**2.4.6-Trichlor-3-oxy-toluol, 2.4.6-Trichlor-m-kresol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HCl}_3 \cdot \text{OH}$ . Mit dieser Verbindung identisch war vermutlich das im *Hptw.*, *S.* 382 als eso-Dichlor-m-kresol beschriebene Präparat (CROWTHER, MC COMBIE, *Soc.* 103, 542; vgl. dagegen v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] 91, 374). — B. Durch Einw. von  $\text{NaOCl}$ -Lösung auf m-Kresol bei Zimmertemperatur (RAIFORD, *Am.* 46, 423). Durch Chlorieren von m-Kresol in  $\text{CCl}_4$ -Lösung (CROWTHER, MC COMBIE, *Soc.* 103, 545) oder in Eisessig (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] 91, 370). Durch Chlorieren von Thymol in  $\text{CCl}_4$ -Lösung in Gegenwart von Eisen (C., Mc C.). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2.6.6-Trichlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) bei 100° (LALLEMAND, *A. ch.* [3] 49, 158; C., Mc C.). Vgl. auch die vorstehende Verbindung. — Riecht durchdringend (C., Mc C.). Nadeln (aus Wasser) oder Platten. F: 45° (v. W., Z.), 46° (C., Mc C.), 47° (R.).  $\text{Kp}_{14}$ : 142–144° (R.). Schwer löslich in Wasser, leicht in den üblichen Lösungsmitteln. Ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig (C., Mc C.). — Die wäßr. Lösung zeigt keine Farbreaktion mit  $\text{FeCl}_3$  (R.; v. W., Z.). — Durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder besser mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in Eisessig bei 0° entsteht 3.5-Dichlor-toluchinon (R.).

**2.4.6-Trichlor-3-methoxy-toluol, Methyl-[2.4.6-trichlor-3-methyl-phenyl]-äther**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{OCl}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HCl}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Erwärmen von 2.4.6-Trichlor-m-kresol mit überschüssigem Dimethylsulfat (CROWTHER, MC COMBIE, *Soc.* 103, 545). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 54–55°.

**2.4.6-Trichlor-3-acetoxy-toluol, [2.4.6-Trichlor-3-methyl-phenyl]-acetat**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{OCl}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HCl}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 2.4.6-Trichlor-m-kresol und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (CROWTHER, MC COMBIE, *Soc.* 103, 546) oder wasserfreiem Natriumacetat (RAIFORD, *Am.* 46, 424). — Krystalle (aus Äther). F: 32° (C., Mc C.).  $\text{Kp}$ : 273–274° (R.).

**Kohlensäure-bis-[3-trichlormethyl-phenylester], Bis-[3-trichlormethyl-phenyl]-carbonat**  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}_6 = (\text{OCl} \cdot \text{C}_6\text{HCl}_2 \cdot \text{O})_2\text{CO}$ . B. Aus Di-m-tolyl-carbonat und Chlor bei 150° (RASCHIG, D. R. P. 233 631; C. 1911 I, 1388; *Frdl.* 10, 163). — Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar. — Liefert bei der Verseifung m-Oxy-benzoesäure.

**2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-toluol, 2.4.5.6-Tetrachlor-m-kresol**  $\text{C}_7\text{H}_3\text{OCl}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HCl}_4 \cdot \text{OH}$ . B. Durch Chlorieren von Thymol in  $\text{CCl}_4$ -Lösung in Gegenwart von Jod oder Eisen (CROWTHER, MC COMBIE, *Soc.* 103, 546). Durch Erhitzen von 2.5.6.6.4<sup>1</sup>-Pentachlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) mit konz. Schwefelsäure auf 150° (C., Mc C.). Entsteht quantitativ durch Behandeln von 2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) mit KI in essigsaurer oder alkoholischer Lösung (C., Mc C.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 189–190°. Löslich in organischen Flüssigkeiten und in Kalilauge. — Liefert in  $\text{CCl}_4$ -Lösung mit Chlor 2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3).

*Benifferung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 183.*

**2.4.5.6-Tetrachlor-3-acetoxy-toluol**, [2.4.5.6-Tetrachlor-3-methyl-phenyl-acetat  $C_8H_5O_2Cl_4 = CH_3 \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2.4.5.6-Tetrachlor-m-kresol und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (CROWTHER, Mo COMBIE, Soc. 103, 547). — Nadeln (aus Eisessig). F: 117°. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aceton und Äther.

**6-Brom-3-oxy-toluol**, **4-Brom-m-kresol**  $C_8H_7OBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot OH$ . B. Aus m-Kresol und der berechneten Menge Brom in  $CCl_4$  bei  $-5$  bis  $-10^\circ$  (v. WALTHER, ZIPFER, J. pr. [2] 91, 376). — Schwach nach m-Kresol riechende Nadeln (aus Ligroin oder Wasser). F: 62°; ist in der Kälte schwer löslich in Petroläther und Ligroin, leichter in der Wärme; sehr leicht löslich in Pyridin. 100 cm<sup>3</sup> Wasser lösen bei 19° 0,17 g (v. W., Z.). Ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (v. W., Z.). — Wird durch verd. Salpetersäure in Essigsäure in der Kälte zu 6-Brom-4-nitro-3-oxy-toluol und wenig 6-Brom-2.4-dinitro-3-oxy-toluol nitriert (v. W., DEMMELMEYER, J. pr. [2] 92, 122). Liefert mit Chloroform in Natronlauge 5-Brom-2-oxy-4-methyl-benzaldehyd (v. W., D., J. pr. [2] 92, 131).

**6-Brom-3-methoxy-toluol**, **Methyl-[4-brom-3-methyl-phenyl]-äther**  $C_9H_9OBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$ . B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen des Lactons der 6-Brom-3-methoxy- $\alpha$ -benzamino-zimtsäure (Syst. No. 4300) (aus 6-Brom-3-methoxy-benzaldehyd) mit 10%iger Natronlauge (PSCHORR, A. 391, 50). —  $Kp_{12}$ : 108,5°. — Färbt sich an der Luft braun.

**4(p)-Brom-di-m-tolyläther**, **4(p)-Brom-3.3'-dimethyl-diphenyläther**  $C_{14}H_{12}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$ . B. Aus m,m-Ditolyläther und Brom in  $CS_2$ -Lösung in Gegenwart von wenig Jod (MAILHE, MURAT, C. r. 154, 603; Bl. [4] 11, 292). —  $Kp_{754}$ : 330°.  $D_{10}^{20}$ : 1,4162.  $n_D^{20}$ : 1,624.

**4.4'(p)-Dibrom-di-m-tolyläther**, **4.4'(p)-Dibrom-3.3'-dimethyl-diphenyl-äther**  $C_{14}H_{10}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$ . B. Aus m,m-Ditolyläther und Brom in  $CS_2$ -Lösung in Gegenwart von wenig Jod (MAILHE, MURAT, C. r. 154, 603; Bl. [4] 11, 292). — F: 120°. Zersetzt sich bei der Destillation.

**x,x-Dibrom-di-m-tolyläther**, **x,x-Dibrom-3.3'-dimethyl-diphenyläther**  $C_{14}H_{10}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$  (S. 382). B. [Man versetzt .... m,m-Ditolyläther .... mit .... Brom .... Am. 36, 549]; vgl. COOK, Am. Soc. 32, 1287). — Bleibt beim Erhitzen mit starker Natronlauge auf 200° unverändert.

**Kohlensäure-methylester-[4-brom-3-methyl-phenylester]**  $C_9H_9O_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Brom-3-oxy-toluol und je 1 Mol Chlorameisensäuremethylester und NaOH in Wasser (v. WALTHER, DEMMELMEYER, J. pr. [2] 92, 127). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit.  $Kp_{18}$ : 158°.

**Kohlensäure-äthylester-[4-brom-3-methyl-phenylester]**  $C_{10}H_{11}O_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 6-Brom-3-oxy-toluol und je 1 Mol Chlorameisensäureäthylester und NaOH in Wasser (v. WALTHER, DEMMELMEYER, J. pr. [2] 92, 128). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit.  $Kp_{17}$ : 167°.

**Kohlensäure-bis-[4-brom-3-methyl-phenylester]**, **Bis-[4-brom-3-methyl-phenyl]-carbonat**  $C_{18}H_{14}O_4Br_2 = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O)_2CO$ . B. Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von 6-Brom-3-oxy-toluol in Natronlauge (v. WALTHER, DEMMELMEYER, J. pr. [2] 92, 127). — Blättchen (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform,  $CCl_4$  und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin in der Kälte.

**4-Brom-3-methyl-phenoxyessigsäure**  $C_9H_7O_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 6-Brom-3-oxy-toluol mit Chloressigsäure und Natronlauge auf dem Wasserbad (v. WALTHER, DEMMELMEYER, J. pr. [2] 92, 128). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 178°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in Ligroin, sehr wenig in Benzol und kaltem Wasser. — Die Salze von  $NH_4$ , Na, K, Cu, Ag, Ca, Ba und Pb sind in Wasser und 96%igem Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich. —  $Ba(C_8H_5O_3Br)_2$ . Blättchen (aus heißem Wasser).

**4-Brom-3-methyl-phenoxyessigsäure-methylester**  $C_{10}H_{11}O_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von HCl in eine methylalkoholische Lösung von 4-Brom-3-methyl-phenoxyessigsäure (v. WALTHER, DEMMELMEYER, J. pr. [2] 92, 130). — Blättchen (aus Petroläther). F: 36°. Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

**4-Brom-3-methyl-phenoxyessigsäure-äthylester**  $C_{11}H_{13}O_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Blättchen (aus Petroläther). F: 46° (v. WALTHER, DEMMELMEYER, J. pr. [2] 92, 130). Leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol.

**1<sup>1</sup>-Brom-3-methoxy-toluol, 3-Methoxy-1-brommethyl-benzol, 3-Methoxy-benzylbromid**  $C_6H_5OBr = CH_2Br \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einleiten von HBr in die benzolische Lösung von 3-Methoxy-benzylalkohol (SPÄTH, *M.* 84, 1998). — Beißend riechende Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ : 123,5°. — Gibt mit  $CH_3 \cdot MgBr$  in Äther 3-Methoxy-1-äthyl-benzol, 3,3'-Dimethoxy-dibenzyl und Äthan.

**6-Chlor-4-brom-3-oxy-toluol, 4-Chlor-6-brom-m-kresol**  $C_7H_5OClBr = CH_3 \cdot C_6H_3ClBr \cdot OH$ . *B.* Aus 6-Chlor-3-oxy-toluol und Brom in  $CCl_4$ -Lösung (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] 91, 378). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 70—70,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

**2,4-Dichlor-6-brom-3-oxy-toluol, 2,6-Dichlor-4-brom-m-kresol**  $C_7H_5OCl_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Cl_2Br \cdot OH$ . *B.* Aus 2-Chlor-6-brom-3-oxy-4-amino-toluol durch Diazotieren und Umsetzen des Diazooxyds (Syst. No. 2199) mit Kupferchlorür-Lösung (RAIFORD, LEAVELL, *Am. Soc.* 36, 1509). — Hellbraune Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 65°. Schwer löslich in Wasser. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Ist unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar. — Durch Oxydation mit  $Na_2Cr_2O_7$  und konz. Schwefelsäure in Eisessig entsteht 3,5-Dichlor-toluchinon.

**2,6-Dibrom-3-oxy-toluol, 2,4-Dibrom-m-kresol**  $C_7H_5OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot OH$ . *B.* Man destilliert das Calciumsalz der 3,5-Dibrom-2-oxy-p-toluylsäure im Vakuum (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* 105, 1891 Anm.). — Öl. — Gibt beim Nitrieren 2-Brom-4,6-dinitro-3-oxy-toluol.

**4,6-Dibrom-3-oxy-toluol, 4,6-Dibrom-m-kresol**  $C_7H_5OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot OH$ . *B.* Man diazotiert 4,6-Dibrom-3-amino-toluol und zersetzt das entstandene Diazoniumsalz durch Kochen mit Wasser (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* 105, 1888). — Nadeln (aus Essigsäure). *F.*: 55°. — Gibt beim Nitrieren 2-Brom-4,6-dinitro-3-oxy-toluol.

**x.x.x.x-Tetrabrom-di-m-tolyläther, x.x.x.x-Tetrabrom-3,3'-dimethyl-diphenyl-äther**  $C_{14}H_{10}OBr_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4Br_2)_2O$  (*S.* 383). *B.* {Man versetzt m,m-Ditolyläther .... *Am.* 36, 550}; COOK, *Am. Soc.* 32, 1287). — Hellgelbe Krystalle. — Wird durch Kalilauge bei 200—300° kaum angegriffen.

**6-Chlor-2,4-dibrom-3-oxy-toluol, 4-Chlor-2,6-dibrom-m-kresol**  $C_7H_5OClBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3ClBr_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 6-Chlor-3-oxy-toluol und Brom in Eisessig (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] 91, 378). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 70—70,5°.  $Kp_{17}$ : 177°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**2,4,6-Tribrom-3-oxy-toluol, 2,4,6-Tribrom-m-kresol**  $C_7H_5OBr_3 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_3 \cdot OH$  (*S.* 383). *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von Brom auf Toluchinon-oxim-(1) (VAN ERF, *R.* 30, 302). — Krystalle mit 1 Mol  $CH_3 \cdot CO_2H$  (aus Eisessig). *F.*: 83—84° (VAN E., *R.* 30, 282). — Beim Nitrieren mit  $NaNO_2$  in Eisessig entsteht außer 2,4-Dibrom-6-nitro-3-oxy-toluol noch 2,6-Dibrom-4-nitro-3-oxy-toluol (RAIFORD, *Am.* 46, 426; vgl. a. RAIFORD, HEYL, *Am.* 43, 393). Gibt beim Nitrieren mit Salpetersäure im Überschuß 2-Brom-4,6-dinitro-3-oxy-toluol (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* 105, 1891).

**2,4,5,6-Tetrabrom-3-oxy-toluol, 2,4,5,6-Tetrabrom-m-kresol**  $C_7H_5OBr_4 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_4 \cdot OH$  (*S.* 383). *B.* Durch Einw. von Brom auf den Methyl- oder Äthyläther des m-Kresols oder des Thymols in Gegenwart von  $AlBr_3$  (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 780). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 194°.

**x.x.x-Trijod-3-oxy-toluol, eso-Trijod-m-kresol**  $C_7H_5OI_3 = CH_3 \cdot C_6HI_3 \cdot OH$  (*S.* 385). *B.* Entsteht quantitativ bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf eine Lösung von m-Kresol in wäßr. Ammoniak (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 443). — *F.*: 122°.

**4-Nitro-3-oxy-toluol, 6-Nitro-m-kresol**  $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot OH$  (*S.* 385). Gibt in Eisessig mit 1 Mol Chlor 6-Chlor-4-nitro-3-oxy-toluol, mit 1 Mol Brom 6-Brom-4-nitro-3-oxy-toluol (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* 105, 1889); mit 2 Mol Brom entsteht 2,6-Dibrom-4-nitro-3-oxy-toluol (RAIFORD, LEAVELL, *Am. Soc.* 36, 1502). Liefert in Eisessig mit der berechneten Menge konz. Salpetersäure 4,6-Dinitro-3-oxy-toluol (G., R.).

**6-Nitro-3-oxy-toluol, 4-Nitro-m-kresol**  $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot OH$  (*S.* 386). Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessig-Lösung von 6-Nitro-3-oxy-toluol bilden sich viel 2-Chlor-6-nitro-3-oxy-toluol und wenig 4-Chlor-6-nitro-3-oxy-toluol (RAIFORD, *Am. Soc.* 36, 673; vgl. R., *Am.* 46, 447); bei der Einw. von  $\frac{1}{3}$  Mol  $KClO_4$  auf eine Suspension von 6-Nitro-3-oxy-toluol in konz. Salzsäure entsteht 2,4-Dichlor-6-nitro-3-oxy-toluol (R., *Am. Soc.* 36, 675). Liefert in Eisessig mit 1 Mol konz. Salpetersäure 2,6-Dinitro-3-oxy-toluol (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* 105, 1889).

**Benifferung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 183.**

**4(P)-Nitro-di-m-tolyläther, 4(P)-Nitro-3,3'-dimethyl-diphenyläther**  $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Durch Nitrieren von m,m-Ditolyläther in Eisessig-Lösung in der Kälte (MAILHE, *C. r.* 155, 1524; *Bl.* [4] 13, 171). — Amorph. F: 48°.  $K_{P_{50}} = 245-250^\circ$ . Löslich in Äther.

**4,4'(P)-Dinitro-di-m-tolyläther, 4,4'(P)-Dinitro-3,3'-dimethyl-diphenyl-äther**  $C_{14}H_{11}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_3$  (vgl. S. 386). B. Durch Nitrieren von m,m-Ditolyläther in Eisessig-Lösung bei 80–90° (MAILHE, *C. r.* 155, 1524; *Bl.* [4] 13, 171). — Prismen (aus Alkohol). F: 112°.

**4-Nitro-3-methyl-phenoxyessigsäure**  $C_8H_7O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen des Natriumsalzes von 6-Nitro-3-oxy-toluol mit Chloressigsäureäthylester und Verseifen des entstandenen Esters (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2200). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 141–143°.

**6-Chlor-4-nitro-3-oxy-toluol, 4-Chlor-6-nitro-m-kresol**  $C_7H_5O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl(NO_2) \cdot OH$ . B. Beim Nitrieren von 6-Chlor-3-oxy-toluol (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* 105, 1890; v. WALTHER, ZIPFER, *J. pr.* [2] 91, 411). Beim Einleiten von Chlor in die Eisessig-Lösung von 4-Nitro-3-oxy-toluol (G., R.). Durch Behandeln von 5-Chlor-2-oxy-4-methylbenzoesäure mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung (G., R.). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure) oder Blättchen (aus Alkohol). F: 89° (G., R.), 133,5° (v. W., Z.), 130–135° (KENNER, TOD, WITHAM, *Soc.* 127, 2349). Schwer löslich in Wasser, Äther und kaltem Alkohol (v. W., Z.). Läßt sich nicht nitrieren (G., R.). — Ammoniumsalz. Orangegelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. F: 146° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser (v. W., Z.). Weitere Salze: v. W., Z.

**4-Chlor-6-nitro-3-methyl-phenoxyessigsäure**  $C_8H_7O_5NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von 4-Chlor-3-methyl-phenoxyessigsäure mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] 92, 119). — Gelbe Fäden (aus Wasser). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in  $CCl_4$ , Ligroin, Benzol und kaltem Wasser, löslich in kaltem Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit  $Na_2S_2O_4$  in heißem Wasser 6-Chlor-3-oxo-7-methyl-dihydrobenzoxazin-(1.4) (Syst. No. 4278).

**2-Chlor-6-nitro-3-oxy-toluol, 2-Chlor-4-nitro-m-kresol**  $C_7H_5O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl(NO_2) \cdot OH$ . B. Neben wenig 4-Chlor-6-nitro-3-oxy-toluol bei der Chlorierung von 6-Nitro-3-oxy-toluol in Eisessig-Lösung (RAIFORD, *Am.* 46, 447; *Am. Soc.* 36, 673). — Krystalle (aus Benzol). F: 133°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in Wasser. — Gibt beim Bromieren in Eisessig 2-Chlor-4-brom-6-nitro-3-oxy-toluol.

**4-Chlor-6-nitro-3-oxy-toluol, 6-Chlor-4-nitro-m-kresol**  $C_7H_5O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl(NO_2) \cdot OH$ . B. Entsteht in geringer Menge neben 2-Chlor-6-nitro-3-oxy-toluol bei der Chlorierung von 6-Nitro-3-oxy-toluol in Eisessig-Lösung (RAIFORD, *Am. Soc.* 36, 673; vgl. KEHRMANN, *A.* 303, 23). — Krystalle (aus Benzol). F: 143–144°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**2,4-Dichlor-6-nitro-3-oxy-toluol, 2,6-Dichlor-4-nitro-m-kresol**  $C_7H_3O_2NCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl_2(NO_2) \cdot OH$ . B. Durch Behandeln von 3,5-Dichlor-toluchinon-oxim-(1) mit Salpetersäure (D: 1,1) auf dem Wasserbad (KEHRMANN, *B.* 46, 2031). Bei der Einw. von  $\frac{1}{2}$  Mol  $KClO_3$  auf eine Suspension von 1 Mol 6-Nitro-3-oxy-toluol in konz. Salzsäure in der Kälte (RAIFORD, *Am. Soc.* 36, 675). — Nadeln (aus Ligroin) oder Prismen (aus Benzol). F: 128°; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen (K.); F: 143° (Zers.) (R.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (R.). —  $NH_4 \cdot C_7H_3O_2NCl_2$ . Gelbe Nadeln (R.).

**6-Brom-2-nitro-3-oxy-toluol, 4-Brom-2-nitro-m-kresol**  $C_7H_5O_2NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br(NO_2) \cdot OH$ . B. In geringer Menge beim Nitrieren von 5-Brom-2-oxy-4-methylbenzoesäure in Eisessig-Lösung bei erhöhter Temperatur (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* 105, 1890). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 105°.

**6-Brom-4-nitro-3-oxy-toluol, 4-Brom-6-nitro-m-kresol**  $C_7H_5O_2NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br(NO_2) \cdot OH$ . B. Als Hauptprodukt beim Nitrieren von 6-Brom-3-oxy-toluol in Essigsäure mit verd. Salpetersäure unter Kühlung (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] 92, 122). Beim Bromieren von 4-Nitro-3-oxy-toluol in Eisessig-Lösung (RAIFORD, LEAVELL, *Am. Soc.* 36, 1502; GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* 105, 1890). Beim Nitrieren von 5-Brom-2-oxy-4-methylbenzoesäure in Essigsäure (G., R.). — Gelbe Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 127° (G., R.), 126° (RAI., L.), 124° (v. W., D.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther. Ist mit Wasserdampf flüchtig (RAI., L.; v. W., D.). — Gibt beim Chlorieren in  $CCl_4$ -Lösung in Gegenwart von Eisen 2-Chlor-6-brom-4-nitro-3-oxy-toluol (RAI., L.). Beim Bromieren in Eisessig-Lösung entsteht 2,6-Dibrom-4-nitro-3-oxy-toluol (RAI., L.). Liefert beim Nitrieren 6-Brom-2,4-dinitro-3-oxy-toluol (G., R.; RAI., L., *Am. Soc.* 36, 1506) und wenig 2,4,6-Trinitro-3-oxy-toluol (RAI., L.). —  $NH_4 \cdot C_7H_3O_2NBr$ . Orangefarbene Nadeln (aus verd. Ammoniak). Löslich in Wasser und Alkohol (RAI., L.; v. W., D.). —

*Benennung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 183.*

$\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}$ . Rote Nadeln (aus Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol (RAIF., L.; v. W., D.). —  $\text{KC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}$ . Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol (RAIF., L.; v. W., D.). — Weitere Salze: RAIF., L.; v. W., D.

**6-Brom-4-nitro-3-äthoxy-toluol**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{NO}_2) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Silbersalz des 6-Brom-4-nitro-3-oxyluols und Äthyljodid in siedendem Äther (RAIFORD, LEAVELL, *Am. Soc.* 36, 1503). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 124°.

**4-Brom-6-nitro-3-methyl-phenoxyessigsäure**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{NBr} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{NO}_2) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von 4-Brom-3-methyl-phenoxyessigsäure mit konz. Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] 92, 130). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 177°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, Ligroin und Petroläther.

**2-Chlor-6-brom-4-nitro-3-oxyl-toluol**, **2-Chlor-4-brom-6-nitro-m-kresol**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{NClBr} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{ClBr}(\text{NO}_2) \cdot \text{OH}$ . B. Durch Chlorieren von 6-Brom-4-nitro-3-oxyl-toluol in  $\text{CCl}_4$ -Lösung bei Gegenwart von Eisen (RAIFORD, LEAVELL, *Am. Soc.* 36, 1507). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 80°. —  $\text{KC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NClBr}$ . Karmesinrote Krystalle (aus Wasser).

**2-Chlor-4-brom-6-nitro-3-oxyl-toluol**, **2-Chlor-6-brom-4-nitro-m-kresol**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{NClBr} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{ClBr}(\text{NO}_2) \cdot \text{OH}$ . B. Durch Bromieren von 2-Chlor-6-nitro-3-oxyl-toluol in Eisessig-Lösung (RAIFORD, *Am. Soc.* 36, 678). — Fast farblose Prismen (aus Benzol). F: 150° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin.

**2,6-Dibrom-4-nitro-3-oxyl-toluol**, **2,4-Dibrom-6-nitro-m-kresol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{OH}$  (S. 386). B. Entsteht neben 2,4-Dibrom-6-nitro-3-oxyl-toluol bei Einw. eines Überschusses von  $\text{NaNO}_2$  auf 2,4,6-Tribrom-3-oxyl-toluol in Eisessig (RAIFORD, *Am.* 46, 427). Durch Bromieren von 4-Nitro-3-oxyl-toluol oder 6-Brom-4-nitro-3-oxyl-toluol in Eisessig-Lösung (R., LEAVELL, *Am. Soc.* 36, 1502, 1507). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 87°.

**Kohlensäure-äthylester** - [2,4-dibrom-6-nitro-3-methyl-phenylester]  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{NBr}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus 2,6-Dibrom-4-nitro-3-oxyl-toluol beim Schütteln mit etwas über 1 Mol  $\text{NaOH}$  und 1,25 Mol Chlorameisensäureäthylester in Wasser (RAIFORD, *Am.* 46, 435). — Schmilzt, aus Eisessig durch Wasser gefällt, bei 43—45°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Ligroin. Die Lösung in Eisessig gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure [3,5-Dibrom-2-oxyl-4-methyl-phenyl]-urethan.

**2,4-Dibrom-6-nitro-3-oxyl-toluol**, **2,6-Dibrom-4-nitro-m-kresol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{OH}$  (S. 386). B. Entsteht als Hauptprodukt bei der Bromierung von 5-Nitro-2-oxyl-4-methyl-benzoesäure in Gegenwart von Wasser in der Kälte (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* 105, 1891). (Beim Eintragen von Natriumnitrit .... ZINCKE, *J. pr.* [2] 61, 564), neben 2,6-Dibrom-4-nitro-3-oxyl-toluol (RAIFORD, *Am.* 46, 427); scheidet sich aus der heißen Lösung in Chloroform auf Zusatz von Ligroin ab und wird so von der isomeren Verbindung getrennt (R.). — Hellgelbe Platten (aus Benzol). F: 134° (Zers.) (R.). — Gibt beim Nitrieren 2-Brom-4,6-dinitro-3-oxyl-toluol (G., R.).

**2,4-Dinitro-3-oxyl-toluol**, **2,6-Dinitro-m-kresol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$  (S. 387). B. Aus 2,3,4-Trinitro-toluol durch Behandeln mit Alkalien oder mit Bleioxyd und Alkohol (WILL, B. 47, 712). — F: 101°.

**2,6-Dinitro-3-oxyl-toluol**, **2,4-Dinitro-m-kresol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$  1). B. Aus 6-Nitro-3-oxyl-toluol und 1 Mol  $\text{HNO}_3$  in Essigsäure in der Kälte (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* 105, 1889). Beim Nitrieren von 5-Brom-2-oxyl-4-methyl-benzoesäure, neben anderen Produkten (G., R.). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 74°. — Gibt bei der Bromierung 4-Brom-2,6-dinitro-3-oxyl-toluol.

**4,6-Dinitro-3-oxyl-toluol**, **4,6-Dinitro-m-kresol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$ . B. Aus 5-Chlor-2,4-dinitro-toluol beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 180° (BOESCHKE, B. 50, 1350). Aus 2,4,5-Trinitro-toluol durch Behandeln mit Alkalien oder mit Bleioxyd und Alkohol (WILL, B. 47, 712). Aus 4-Nitro-3-oxyl-toluol und 1 Mol  $\text{HNO}_3$  in Essigsäure (GIBBS, ROBERTSON, *Soc.* 105, 1889). Aus 4,6-Dinitro-3-amino-toluol beim Ersetzen der Aminogruppe durch Hydroxyl (W.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure oder verd. Methanol). F: 60° (G., R.), 63—65° (B.), 74° (W.). — Gibt beim Bromieren 2-Brom-4,6-dinitro-3-oxyl-toluol (G., R.).

1) Soll einer nach dem Literatur-Schlusstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeit von SANE, JOSHI (C. 1920 II, 1432) zufolge mit der nachfolgenden Verbindung identisch sein.

**4,6-Dinitro-3-äthoxy-toluol, Äthyl-[4,6-dinitro-3-methyl-phenyl]-äther**  $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 387). B. Beim Nitrieren von Äthyl-thymyl-äther in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D: 1,51) in der Kälte (GRUA, R. A. L. [5] 28 II, 283; G. 49 II, 164). — F: 95–96°. — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Alkali dunkelrot. Gibt bei längerer Einw. von rauchender Salpetersäure bei 50° 2,4,6-Trinitro-3-äthoxy-toluol.

**2,6,2',6'(P)-Tetranitro-di-m-tolyläther, 2,6,2',6'(P)-Tetranitro-3,3'-dimethyl-diphenyläther**  $C_{14}H_{10}O_2N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2O$ . B. Entsteht neben einer isomeren Verbindung (s. u.), wenn man eine Lösung von m,m-Ditolyläther in konz. Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure erst in der Kälte, dann bei 80–90° nitriert (MAILHE, C. r. 155, 1525; Bl. [4] 13, 172). — Sechseckige Platten. F: 147°. Löslich in siedendem Alkohol.

**x,x,x,x-Tetranitro-di-m-tolyläther, x,x,x,x-Tetranitro-3,3'-dimethyl-diphenyl-äther**  $C_{14}H_{10}O_2N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2O$ . B. Man trägt m,m-Ditolyläther unter Kühlen in rauchende Salpetersäure ein, fügt Wasser hinzu, äthert aus und behandelt den Rückstand mit rauchender Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure (MAILHE, C. r. 155, 1525; Bl. [4] 13, 171). Über eine weitere Bildungweise s. im vorhergehenden Artikel. — Weißes Pulver, das sich beim Kochen mit rauchender Salpetersäure in Nadeln verwandelt. F: 203°. Unlöslich in siedendem Alkohol. Gibt beim Kochen mit konz. Kalilauge ein bei ca. 300° (Zers.) schmelzendes, schwarzes Krystallpulver.

**6-Chlor-2,4-dinitro-3-oxy-toluol, 4-Chlor-2,6-dinitro-m-kresol**  $C_7H_5O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot OH$ . B. Durch Behandeln einer Lösung von 6-Chlor-3-oxy-toluol in 80%iger Essigsäure mit verd. Salpetersäure (v. WALTHER, ZIPPER, J. pr. [2] 91, 413). Beim Nitrieren von 6-Chlor-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) (v. W., DEMMELEMEYER, J. pr. [2] 92, 113). — Gelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 69°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und heißem Petroläther (v. W., Z.). —  $NH_4 \cdot C_7H_4O_2N_2Cl$ . Orangefarbene Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol; zersetzt sich oberhalb 190° (v. W., Z.).

**6-Brom-2,4-dinitro-3-oxy-toluol, 4-Brom-2,6-dinitro-m-kresol**  $C_7H_4O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot OH$ . B. Als Nebenprodukt beim Behandeln einer Lösung von 6-Brom-3-oxy-toluol in Essigsäure mit verd. Salpetersäure unter Kühlung (v. WALTHER, DEMMELEMEYER, J. pr. [2] 92, 123). Durch Nitrieren von 6-Brom-4-nitro-3-oxy-toluol (GIBBS, ROBERTSON, Soc. 105, 1891; RAIFORD, LEAVELL, Am. Soc. 36, 1505). Durch Nitrieren von 6-Brom-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4) (?) (v. W., D., J. pr. [2] 92, 127). — Hellgelbe Blättchen (aus 50%iger Essigsäure) oder Nadeln (aus Ligroin). F: 77° (RAL., L.), 78° (G., Ro.), 111° (v. W., D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Wasser und Ligroin (v. W., D.). —  $NH_4 \cdot C_7H_3O_2N_2Br$ . Orangefarbene Krystalle (aus wäBr. Ammoniak) (RAL., L.; vgl. v. W., D.). —  $KC_7H_3O_2N_2Br$ . Scharlachfarbene Platten (aus Wasser) (RAL., L.; vgl. v. W., D.). — Silbersalz. Scharlachrote Krystalle (RAL., L.; vgl. a. v. W., D.). — Über ein Natrium-, Calcium- und Bariumsalz vgl. v. W., D.

**6-Brom-2,4-dinitro-3-äthoxy-toluol**  $C_9H_8O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz des 6-Brom-2,4-dinitro-3-oxy-toluols und Äthyljodid in Äther (RAIFORD, LEAVELL, Am. Soc. 36, 1506). — Fast farblose Krystalle (aus Methanol). F: 64° bis 65°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich beim Aufbewahren gelb.

**4-Brom-2,6-dinitro-3-oxy-toluol, 6-Brom-2,4-dinitro-m-kresol**  $C_7H_4O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot OH$  (S. 387). Zur Konstitution vgl. S. 193, Anm. — B. Durch Bromierung von 2,6-Dinitro-3-oxy-toluol (GIBBS, ROBERTSON, Soc. 105, 1889). — F: 116°.

**2-Brom-4,6-dinitro-3-oxy-toluol, 2-Brom-4,6-dinitro-m-kresol**  $C_7H_4O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot OH$ . B. Durch Nitrieren von 2,6- und 4,6-Dibrom-3-oxy-toluol, von 2,4,6-Tribrom-3-oxy-toluol und von 2,4-Dibrom-6-nitro-3-oxy-toluol (GIBBS, ROBERTSON, Soc. 105, 1890). Durch Bromieren von 4,6-Dinitro-3-oxy-toluol (G., R.). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 104°.

**2,4,6-Trinitro-3-oxy-toluol, 2,4,6-Trinitro-m-kresol**  $C_7H_5O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot OH$  (S. 387). B. (Aus rohem Kresol durch ... sukzessive Sulfurierung und Nitrierung ... DUCLOS, A. 106, 141; vgl. MARQUEYROL, LORETTE, Bl. [4] 25, 370). Durch Einw. von Stickoxyden auf 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) oder -disulfonsäure-(2,6 oder 4,6) (DATTA, VARMA, Am. Soc. 41, 2041). Man erhitzt 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad, verdünnt das Reaktionsprodukt mit Wasser und leitet Stickoxyde ein (D., V., Am. Soc. 41, 2046). In sehr geringer Menge beim Nitrieren von 6-Brom-4-nitro-3-oxy-toluol (RAIFORD, LEAVELL, Am. Soc. 36, 1505). — Kommt in einer stabilen, dichroitischen, stark doppelbrechenden und in einer instabilen, schwächer doppelbrechenden Form vor; der Umwandlungspunkt liegt bei ca. 20° (WALLERANT, C. r. 153, 1474). F: 109–110° (D., V.). Die bei 25° gesättigte wäBrige Lösung ist 0,010 n (KENDALL, Pr. Roy. Soc. [A] 85, 204; C. 1911 II, 334). Löslichkeit in Wasser in Gegenwart von HCl

*Benennung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 183.*

und verschiedenen organischen Säuren: K. Leitfähigkeit der Säure und ihres Natriumsalzes in wäsr. Lösung: K. — Empfindlichkeit der Salze gegen Schlag, Reibung und Wärme: KAST, O. 1911 I, 1127. Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat: HINSELMWOOD, *Sci.* 115, 1183. — Über die Verwendung als Sprengstoff vgl. R. ESCALES, Die Explosivstoffe, Bd. VI [Leipzig 1915]; BRAUNSWIG in F. ULLMANN, Enzyklopädie der techn. Chemie 2. Aufl., Bd. IV [Berlin-Wien 1929], S. 769.

Bestimmung durch Fällung mit Nitron: COFF, BARAB, *Am. Soc.* 39, 510.

Salze: KAST, O. 1911 I, 1128. —  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3$ . Schwach rötlich gelbe Nadeln (aus Alkohol). —  $\text{NaC}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schwach rötlich gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{KC}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Blättchen (aus 90%igem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grünlichgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol oder Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert das Krystallwasser oberhalb  $130^\circ$ . —  $\text{AgC}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3$ . Rotgelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich am Licht dunkel. —  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Rötlichgelbes, krystallinisches Pulver (aus Alkohol oder Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. 3 Mol Wasser entweichen erst oberhalb  $130^\circ$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blaß rötlichgelbe Nadelchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. 1 Mol Wasser entweicht erst oberhalb  $130^\circ$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Schwefelgelbe Blättchen (aus 90%igem Alkohol). Löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Verliert das Krystallwasser oberhalb  $130^\circ$ . —  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Rötlichgelbes, krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. 3 Mol Wasser entweichen erst oberhalb  $130^\circ$ . —  $\text{HO} \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Blaß rötlichgelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich am Licht rötlich, zersetzt sich oberhalb  $100^\circ$ . —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Schwefelgelbe Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Färbt sich am Licht rötlich. Das Krystallwasser entweicht oberhalb  $130^\circ$ . —  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grünliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in kaltem Alkohol mit dunkelgrüner Farbe. Die wäsr. Lösung wird beim Erhitzen braun, beim Abkühlen wieder grün, zersetzt sich beim Kochen. Wird bei  $100^\circ$  schwarzbraun. — Ferrisalz. Dunkelbraune Krystalle. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Ist leicht zersetzlich.

2.4.6-Trinitro-3-methoxy-toluol, Methyl-[2.4.6-trinitro-3-methyl-phenyl]-äther  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (S. 388). B. Beim Nitrieren von 3-Methoxy-toluol oder von Methyl-thymyl-äther mit Salpetersäure (D: 1,48) und konz. Schwefelsäure (GRUA, G. 49 II, 165, 173; vgl. G., R. A. L. [5] 28 II, 284). — Prismen (aus Alkohol). F:  $94^\circ$ . — Färbt sich mit Alkali dunkelrot. Liefert mit Hydrazinhydrat in Alkohol 2.4.6-Trinitro-3-methyl-phenylhydrazin. Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 5.7 (oder 4.6)-Dinitro-4 (oder 5)-methyl-2-phenyl-benzotriazol (Syst. No. 3804) (GRUA, G. 49 II, 161; R. A. L. [5] 28 II, 189; M. GRUA, MA. GRUA, G. 53, 166).

2.4.6-Trinitro-3-äthoxy-toluol, Äthyl-[2.4.6-trinitro-3-methyl-phenyl]-äther  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 388). B. Durch Nitrieren von Äthyl-thymyl-äther in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D: 1,48) oder von 4.6-Dinitro-3-äthoxy-toluol mit rauchender Salpetersäure bei  $50^\circ$  (GRUA, G. 49 II, 164; R. A. L. [5] 28 II, 284). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $75^\circ$ . Löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. — Färbt sich am Licht dunkelgelb. — Gibt mit Alkalien eine dunkelrote Färbung. Reagiert mit Hydrazin und Phenylhydrazin analog dem Methyläther (GRUA, G. 49 II, 161; R. A. L. [5] 28 II, 283; M. GRUA, MA. GRUA, G. 53, 166).

$1^1$ -Azido-3-methoxy-toluol, 3-Methoxy-benzylazid  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Man destilliert eine Mischung von N-Nitroso-N-[3-methoxy-benzyl]-hydrazin und verd. Schwefelsäure mit Wasserdampf (CURTIUS, J. pr. [2] 85, 432). — Aromatisch und süßlich riechendes Öl.  $\text{Kp}_{25}$ :  $134^\circ$ . Einw. von verd. Schwefelsäure: C.

#### Derivate der Schwefel- und Telluranaloga des m-Kresols.

S-[4-Chlor-3-methyl-phenyl]-thioglykolsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{ClS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man setzt diazotiertes 6-Chlor-3-amino-toluol mit Kaliumxanthogenat um, verseift den entstandenen Xanthogensäureester mit wäsrig-alkoholischer Natronlauge und behandelt das Reaktionsprodukt mit Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 245632; C. 1912 I, 1410; *Frdl.* 10, 498). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. — Gibt, auf dem Wasserbad mit konz. Schwefelsäure erhitzt, einen Thioindigo-Farbstoff.

S-[4.6-Dichlor-3-methyl-phenyl]-thioglykolsäure  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Analog der S-[4-Chlor-3-methyl-phenyl]-thioglykolsäure aus 4.6-Dichlor-3-amino-toluol (KALLE & Co., D. R. P. 246265; C. 1912 I, 1679; *Frdl.* 10, 500). —

13\*

**Benifferung der von m-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 183.**




Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei etwa 50° Bis-[5.7-dichlor-4-methyl-thionaphthen-(2)]-indigo.

**m.m.-Ditolyltellurid, 3.3'-Dimethyl-diphenyltellurid**  $C_{14}H_{14}Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te$ . B. Durch Einw. von  $TeBr_2$  auf m-Tolylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Kupferpulver im  $CO_2$ -Strom auf 270°; das Rohprodukt wird in das Dibromid übergeführt und letzteres durch  $CH_3 \cdot MgI$  reduziert (LEDERER, B. 49, 1072). — Gelbliches Öl.  $Kp_{10}$ : 205—206°. —  $C_{14}H_{14}Te + HgCl_2 + 6C_2H_5 \cdot OH$ . Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 110°, F: 116—117°. —  $C_{14}H_{14}Te + HgBr_2$ . Gelb. Erweicht bei 53° und wird allmählich ölig. —  $C_{14}H_{14}Te + HgI_2$ . Scheidet sich aus Alkohol als Öl ab, das langsam erstarrt und beim Trocknen wachseweich wird.

**m.m.-Ditolyltelluroxyd, 3.3'-Dimethyl-diphenyltelluroxyd**  $C_{14}H_{14}OTe = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeO$  und salzartige Derivate. B. Das freie m.m.-Ditolyltelluroxyd erhält man beim Erwärmen von m.m.-Ditolyltellurid-dibromid mit Ammoniak auf dem Wasserbad (LEDERER, B. 49, 1074). — Krystalle (aus Benzol). F: 163—164° (sintert ab 160°). Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Xylol bei 155—156°. Löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. Leicht löslich in der Wärme in Benzol, Chloroform und  $CS_2$ , fast unlöslich in Benzin. — m.m.-Ditolyltellurid-oxychlorid  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeCl \cdot OH$ . B. Beim Kochen von m.m.-Ditolyltellurid-dichlorid mit Wasser (LEDERER, B. 49, 1076). Krystallpulver (aus Wasser). F: 87°. Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — m.m.-Ditolyltellurid-dichlorid  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine äther. Lösung von m.m.-Ditolyltellurid (LEDERER, B. 49, 1073). Krystalle (aus Benzin oder Alkohol). F: 131—132°. Sehr leicht löslich in Benzol,  $CS_2$ , Chloroform und  $CCl_4$ , schwer in Methanol, Alkohol, Benzin, sehr wenig in Petroläther. — m.m.-Ditolyltellurid-dibromid  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$ . B. Aus m.m.-Ditolyltellurid und Brom in Äther (LEDERER, B. 49, 1073). Nadeln oder Schuppen (aus Chloroform + Benzin). F: 165—166°. Löslich in Benzol, Chloroform,  $CS_2$  und  $CCl_4$ , schwer löslich in Methanol und Alkohol, sehr wenig in Benzin und in Petroläther. — m.m.-Ditolyltellurid-dijodid  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeI_2$ . B. Aus m.m.-Ditolyltellurid und Jod in Äther (LEDERER, B. 49, 1073). Goldorangefarbene Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 164° (Zers.). Löslich in Benzol, Chloroform und  $CS_2$ , schwer löslich in Petroläther, Benzin und Alkohol.

**Methyl-m.m.-ditolyl-telluroniumhydroxyd**  $C_{11}H_{11}OTe = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(CH_3) \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht bei 8-tägigem Aufbewahren von m.m.-Ditolyltellurid mit Methyljodid (LEDERER, B. 49, 1075). Die freie Base ist hygroskopisch und zersetzt sich leicht. —  $C_{11}H_{11}Te \cdot I$ . Vierseitige Säulen (aus Chloroform + absol. Äther). F: 121—122° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. —  $2C_{11}H_{11}Te \cdot Cl + PtCl_4$ . F: 154—155° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heißem Alkohol. — Pikrat  $C_{11}H_{11}Te \cdot O \cdot C_6H_4O_6N_3 + 5C_2H_5 \cdot OH$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°.

**m.m.m.-Tritolyltelluroniumhydroxyd**  $C_{21}H_{21}OTe = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3Te \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht beim Behandeln eines Gemisches von Chlorid und Bromid (aus m-Tolylmagnesiumbromid und  $TeCl_4$  in Äther) mit KI in siedender wäßr. Lösung (LEDERER, B. 49, 1386). — Chlorid. B. Durch Kochen des Jodids mit  $AgCl$  in Wasser. — Bromid. Amorph. Löslich in siedendem Wasser. —  $C_{21}H_{21}Te \cdot I$ . Schuppen (aus Alkohol + Äther). F: 160—161°. Sehr leicht löslich in Chloroform. —  $C_{21}H_{21}TeCl + HgCl_2$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 159—160°. — Pikrat  $C_{21}H_{21}Te \cdot O \cdot C_6H_4O_6N_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°. Sehr leicht löslich in Chloroform.

3. **p-Oxy-toluol, p-Kresol**  $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 389). 4' Stellsungsbezeichnung in den von „p-Kresol“ abgeleiteten Namen  $CH_3$   OH s. in nebenstehender Formel.

V. und B. p-Kresol findet sich im Jasminblütenöl (ELEE, Ch. Z. 34, 912). Über den Gehalt des menschlichen Harns an p-Kresol vgl. SIEGFRIED, ZIMMERMANN, Bio. Z. 34, 471. — p-Kresol findet sich im Torfkoksteir (BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, Z. ang. Ch. 27, 72) und im Steinkohlen-Tieftemperaturteer (GLUUD, BREUER, C. 1919 IV, 913; vgl. PIGRET, A. ch. [9] 10, 284). — p-Kresol entsteht aus p-Chlor-toluol durch Einw. von 15%iger Natronlauge bei etwa 300° (K. H. MYER, BERGUS, B. 47, 3159). Aus p-Oxy-benzaldehyd bei der elektrolitischen Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Cadmiumkathoden (SCHREPS, B. 46, 2570) und bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLAMMANSSEN, B. 47, 61). — Darst. Darstellung aus Steinkohlenteer s. S. 168. Darstellung durch Erhitzen von Natrium-p-toluolsulfonat mit NaOH und KOH auf 230—330°: Organic Syntheses 3, [New York 1923], S. 37.

## Physikalische Eigenschaften.

Über den Geruch des p-Kresols vgl. CLEMMENSEN, *B.* 47, 61. F: 33,8° (SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, *Soc.* 107, 1208), 37° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 132); E: 33,8° (BRAMLEY, *Soc.* 109, 480), 34,15° (DAWSON, MOUNTFORD, *Soc.* 113, 928), 34,5° (KENDALL, *Am. Soc.* 38, 1315), 36,0° (FOX, BARKER, *J. Soc. chem. Ind.* 37 T [1918], 269), 36° (BELLUCCI, GRASSI, *G.* 43 II, 720). Abhängigkeit des Schmelzpunkts vom Druck: G. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen [Leipzig 1903], S. 236.  $Kp_{700}$ : 202,1° (F., BA.), 201,2° (MASSE, LEROUX, *C. r.* 163, 361; *Bl.* [4] 21, 3);  $Kp_{750}$ : 201° (CLEMMENSEN, *B.* 47, 61);  $Kp_{800}$ : 179,3°;  $Kp_{850}$ : 187,0°;  $Kp_{900}$ : 193,4°;  $Kp_{700}$ : 199,2°;  $Kp_{800}$ : 204,1°;  $Kp_{850}$ : 206,6° (F., BA.). Kritische Temp.: 426,0° (RADICE, s. bei GUYE, MALLET, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] 13 [1902], 40 Anm.).  $D$ : zwischen 0° (1,0487) und 110° (0,9604): BR., *Soc.* 109, 440;  $D^*$  (unterkühlt): 1,0347 (RICHARDS, STULL, MATHEWS, SPEYERS, *Am. Soc.* 34, 986), 1,0342 (BIRON, NIKITIN, JACOBSON, *Ж.* 45, 2006; *C.* 1914 I, 1052), 1,0335 (BR.);  $D^*$  (unterkühlt): 1,0295 (DA., MOU., *Soc.* 113, 937), 1,0309;  $D^*_1$ : 1,0102;  $D^*_2$ : 0,9905 (J., *Z. anorg. Ch.* 101, 132). Isotherme Kompressibilität zwischen 100 und 500 megabar bei 20°:  $43,1 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/megadyn (R., ST., M., SP., *Am. Soc.* 34, 989). Viscosität zwischen 0° (0,984) und 110° (0,01081 g/cm sec): BR., *Soc.* 109, 440; bei 45°: 0,0561 g/cm sec (THOLE, *Soc.* 97, 2601); bei 50°: 0,0462 g/cm sec (TH., MUSSELL, DUNSTAN, *Soc.* 103, 1116). Oberflächenspannung zwischen 25,6° (34,5 dyn/cm) und 194,5° (19,2 dyn/cm): J. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, MC CLELAND, *Soc.* 103, 1092. Absorptionsspektrum der Lösungen s. u.

Löslichkeit von p-Kresol in Wasser zwischen 40,2° (2,24 g in 100 g Lösung) und der kritischen Lösungstemperatur 143,5° (30,1 g) und von Wasser in p-Kresol zwischen 17,2° (14,7 g Wasser in 100 g Lösung) und 143,4°: SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, *Soc.* 107, 1206. Erniedrigung des Schmelzpunktes von p-Kresol durch Wasser: S., SP., D. Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol (Eutektikum bei etwa 50 Gew.-% p-Kresol und etwa -2°; unbeständige Additionsverbindung mit  $\frac{1}{2}$  Mol Phenol) und mit o-Kresol (Eutektikum bei 43,7% p-Kresol, F: 1,2°; unbeständige Additionsverbindung mit  $\frac{1}{2}$  Mol o-Kresol): DAWSON, MOUNTFORD, *Soc.* 113, 928; vgl. FOX, BARKER, *J. Soc. Chem. Ind.* 37 T [1918], 270. Erstarrungspunkte von ternären und quaternären Gemischen mit Phenol und o- und m-Kresol: D., MOU.; MASSE, LEROUX, *C. r.* 163, 362; *Bl.* [4] 21, 4. Thermische Analyse der Systeme mit Pikrinsäure (Bildung einer unbeständigen Verbindung mit 1 Mol Pikrinsäure): KENDALL, *Am. Soc.* 38, 1319; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, *G.* 43 II, 720; mit Dimethylpyrrol: K., *Am. Soc.* 36, 1236; mit Pyridin: BRAMLEY, *Soc.* 109, 479; HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* 39, 1946. Thermische Analyse der Systeme mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Trichloressigsäure und m-Kresol s. S. 198 bei den additionellen Verbindungen. Kryoskopisches Verhalten von p-Kresol in Schwefel: BECKMANN, PLATZMANN, *Z. anorg. Ch.* 102, 206. Siedepunkte von Gemischen mit Phenol: FOX, BARKER. — Dichte von Gemischen mit Anilin: BIRON, NIKITIN, JACOBSON, *Ж.* 45, 2006; *C.* 1914 I, 1052. Dichte und Viscosität eines Gemisches mit Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* 97, 2602; von Gemischen mit Pyridin: BR., *Soc.* 109, 440. Viscosität von Gemischen mit Anilin: TH., MUSSELL, DUNSTAN, *Soc.* 103, 1116. Oberflächenspannung wäBr. Lösungen: BREZELLER, *Bio. Z.* 66, 195, 204. — Absorptionsspektrum des p-Kresols und seines Natriumsalzes in wäBr. Lösung: WRIGHT, *Soc.* 105, 674. Fluoreszenzspektrum der alkoh. Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 39. (Phosphoreszenz . . . DZIERZBIKI, KOWALSKI, *C.* 1909 II, 959, 1618); *C. r.* 151, 945. Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 75, 77. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *J. Chim. phys.* 11, 765. Elektrische Doppelbrechung benzolischer Lösungen: LIPP MANN, *Z. El. Ch.* 17, 15. Zerstäubungs-Elektrizität von p-Kresol enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] 51, 540. Potentialdifferenzen zwischen Salzlösungen in Wasser und p-Kresol: BEUTNER, *Ph. Ch.* 87, 405. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  in Wasser bei 25°:  $0,67 \times 10^{-10}$  (ermittelt durch Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Gegenwart von Natrium-p-kresolat) (BOYD, *Soc.* 107, 1540).

## Chemisches und biochemisches Verhalten.

p-Kresol liefert beim Überleiten über ThO<sub>2</sub> bei 400° hauptsächlich p,p-Ditolyläther, bei 470° hauptsächlich 3,6-Dimethyl-diphenylenoxyd (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 493; vgl. M., *Bl.* [4] 18, 173; *Ch. Z.* 35, 486). Färbt sich im Sonnenlicht an der Luft (GIBBS, *Am. Soc.* 34, 1196; vgl. dagegen CLEMMENSEN, *B.* 47, 61). Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in verdünnt-schwefelsaurer Lösung an Bleianoden 6,6'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyl, 6,6'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyläther (?) und anscheinend 3,4-Dioxy-toluol, bei längerer Dauer der Elektrolyse auch Phenol; daneben bilden sich (anscheinend aus beigemengtem m-Kresol) 2,5-Dioxy-toluol und Hydrochinon (FICHTER, ACKERMANN, *Helv.* 2, 596; vgl. F., STROCKER, *B.* 47, 2017). Gibt bei mehrtägiger Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 60° 3,4-Dioxy-toluol (HENDERSON, BOYD, *Soc.* 97, 1668). Gibt mit einem schwachen Überschuß an Bromwasser bei 3—4 stdg. Einw. 2,6-Dibrom-p-kresol und

1.3.5-Tribrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (AUTENRIETH, BEUTTEL, *Ar.* 248, 123; vgl. FRIES, OEHMKE, *A.* 462, 10); bei mehrtägiger Einw. eines starken Überschusses an Bromwasser gehen etwa 80—90% des p-Kresols in 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(4.4)-on-(3) („Tribromphenolbrom“) über; ist ungelöstes Brom anwesend, so tritt außerdem 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid auf (AU., B., *Ar.* 248, 114, 123). Durch Einw. von KBr, KBrO<sub>3</sub> und Salzsäure auf p-Kresol und Zusatz von KI zur Reaktionslösung entstehen 2.6-Dibrom-p-kresol und ein bei 142° schmelzendes Tribrom-p-kresol (S. 206) (SIEGFRIED, ZIMMERMANN, *Bio. Z.* 29, 375). Geschwindigkeit der Nitrierung von p-Kresol durch absol. Salpetersäure in Äther bei Gegenwart von wenig NO<sub>2</sub>: KLEMENC, EKL, *M.* 39, 687. Erwärmt man p-Kresol 1 Tag mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure und fügt nach dem Erkalten 2 Mol Salpetersäure (D: 1,25) zu, so erhält man 2.6-Dinitro-p-kresol und 5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3) (BORSCH, FIEDLER, *B.* 46, 2122 Anm. 2). p-Kresol gibt mit SOCl<sub>2</sub> in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub>-Lösung 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfoxid in guter Ausbeute; bei der Einw. von SO<sub>2</sub> entstehen nur geringe Mengen dieser Verbindung (GAZDAR, SMILES, *Soc.* 97, 2248). Bei der Einw. von SOCl<sub>2</sub> in einer CS<sub>2</sub>-Pyridin-Lösung bildet sich Schwefligsäure-di-p-tolyester (RICHTER, *B.* 49, 2342; BASF, D. R. P. 303033; *C.* 1918 I, 499; *Frdl.* 13, 254). p-Kresol gibt mit rauchender Schwefelsäure von 20% SO<sub>3</sub>-Gehalt bei 170—180° im offenen Gefäß, besser bei 160—170° im Einschlußrohr, 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3), wenig 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(2), ca. 10% Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon (F: 209°) und etwas 3.6-Dimethyl-diphenylenoxyd (ZEHESTER, *M.* 37, 587). Zur Umsetzung von p-Kresol mit  $\frac{1}{2}$  Mol PCl<sub>5</sub> (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* 31, 1051) vgl. STROCKER, GROSSMANN, *B.* 49, 80, 81; aus 1 Mol p-Kresol und 1 Mol PCl<sub>5</sub> erhält man hauptsächlich Phosphorigsäure-di-p-tolyester-chlorid und Phosphorigsäure-p-tolyester-dichlorid (ST., G.). Siedendes p-Kresol löst Aluminium (RUSZIG, *Z. anorg. Ch.* 32, 38). — (Durch mehrtägiges Erhitzen von p-Kresol mit CCl<sub>4</sub> . . . (SCHALL, *B.* 12, 818, 821)); die Überführung in 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure gelingt leichter durch Kochen mit CCl<sub>4</sub> und 30%iger Kalilauge in Gegenwart von Kupferpulver (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* 1918 I, 1641; *Frdl.* 11, 208). p-Kresol gibt beim Erhitzen mit 2.4-Dioxy-benzhydrol und ZnCl<sub>2</sub> 6-Oxy-2-methyl-9-phenyl-xanthen (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 81). Kondensation von p-Kresol mit 2.1.3.4-Trioxo-1.3.5-trimethyl-benzol: BASF, D. R. P. 301451; *C.* 1917 II, 787; *Frdl.* 13, 691. p-Kresol liefert mit Aceton bei Sättigung mit Chlorwasserstoff in der Kälte und nachfolgendem Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr oder beim Erwärmen auf dem Wasserbad in Gegenwart von POCl<sub>3</sub> eine Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (S. 199) (ZINCKE, GAEBEL, *A.* 388, 303). Gibt mit Benzoylchlorid und AlCl<sub>3</sub> bei allmählichem Erwärmen bis 75° p-Tolylbenzoat (HELLER, *B.* 46, 1503). Liefert mit Mandelsäure und 73%iger Schwefelsäure das Lacton der 6-Oxy-3-methyl-diphenyl-essigsäure (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* 38, 990); analog wirken 2- und 4-Methoxy-mandelsäurenitril (STOERMER, *B.* 44, 1863; BL., PAULUS, PERRIN, *B.* 44, 2602, 2611). Liefert in Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäureäthylester 3-Chlor-4.6-dimethyl-cumarin, mit Oxalessigsäurediäthylester 6-Methyl-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester, mit Acetondicarbonsäurediäthylester 6-Methyl-cumarin-essigsäure-(4)-äthylester (DEY, *Soc.* 107, 1636, 1644, 1646). Gibt mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäureäthylester in Gegenwart von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2.3.6-Trimethyl-chromon (PETSCHKE, SIMONIS, *B.* 46, 2019; vgl. BAKER, *Soc.* 1927, 2898). Vereinigt sich bei Gegenwart von 0,05 Mol NaOH in wenig Wasser mit Epichlorhydrin zu  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -p-kresoxy-propan (BOYD, MARLE, *Soc.* 97, 1790). Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol: BOYD, MARLE, *Soc.* 106, 2123.

p-Kresol wird im Organismus des Hundes größtenteils in Phenol übergeführt (SIEGFRIED, ZIMMERMANN, *Bio. Z.* 46, 213). Über das Verhalten im Organismus und physiologische Wirkung vgl. ferner A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 913—924; HALLER, *C.* 1910 I, 1039; COOPER, *Biochem. J.* 7, 194. Über Zerstörung von p-Kresol im Erdboden vgl. MOOSER, *L. V. St.* 75, 89.

**Analytisches.** Schichtet man eine mit einigen Tropfen 10%iger Formaldehyd-Lösung versetzte Lösung von p-Kresol über konz. Schwefelsäure, so entsteht ein dunkelbrauner Ring (REHN, *Bio. Z.* 84, 250). p-Kresol gibt mit frisch diazotierter Sulfanilsäure und Sodalösung eine bräunlichrote Färbung (RE., *Bio. Z.* 87, 125). Zur Farbreaktion mit FeCl<sub>3</sub> vgl. CLEMENSEN, *B.* 47, 61. Nachweis neben Phenol s. S. 69. — Identifizierung als p-Tolyl-[4-nitrobenzyl]-äther (F: 88°): REID, *Am. Soc.* 39, 307. Das Phenylurethan des p-Kresols schmilzt bei 114° (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 319), 111—112° (WEHRHUTZEN, *C.* 1919 III, 429; *R.* 37, 268). — Bestimmung von p-Kresol neben anderen Kresolen und Phenol s. S. 70.

**Additionelle Verbindungen und Salze des p-Kresols.** Durch thermische Analyse wurden folgende additionelle Verbindungen nachgewiesen: 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. F: 11° (Zers.) (KENDALL, CARPENTER, *Am. Soc.* 36, 2507). — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. F: 93,5° (K., C.). — Verbindung mit Trichloressigsäure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O + CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. F: 37,6° (K., *Am. Soc.* 38, 1315). Bildet Eutektika mit Trichloressigsäure und mit p-Kresol. — Verbindung von 1 Mol p-Kresol mit 2 Mol m-Kresol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O + 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O. F: 9,5°. Bildet Eutektika mit p-Kresol (57%;

p-Kresol, F: 1,2°) und mit m-Kresol (12%, p-Kresol, F: 2,0°) (DAWSON, MOUNTFORD, *Soc.* 113, 930; vgl. FOX, BARKER, *J. Soc. chem. Ind.* 37 T [1918], 270).

Natriumsalz. Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: WRIGHT, *Soc.* 105, 674. Hydrolysegrad in wäßr. Lösung: BOYD, *Soc.* 107, 1540. —  $\text{IMG} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus p-Kresol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, *Ж.* 45, 867; C. 1914 I, 627). Zähle Masse; Bildungswärme: TSCH., *Ж.* 45, 1919; C. 1914 I, 1827. Wärmetönung bei der Addition von 1, 2 und 3 Mol p-Kresol in Benzol: TSCH., *Ж.* 45, 867.

#### Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus p-Kresol.

Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_8$ . B. Durch Erhitzen einer in der Kälte mit HCl gesättigten Lösung von p-Kresol in Aceton im Einschlußrohr auf 100° oder durch Zusatz von etwas  $\text{POCl}_3$  zu einer Lösung von p-Kresol in Aceton und Erhitzen auf dem Wasserbade (ZINCKE, GAEBEL, *A.* 388, 304). — Ist dimorph; krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, F: 138°, aus Äther, Eisessig oder Benzin in Tafeln, F: 144°. Die beiden Formen lassen sich durch Schmelzen und Impfen ineinander überführen. — Gibt bei der Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  in Essigsäure eine Dicarbonsäure  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 320° bis 350° Propan(?), p-Kresol und eine Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}$  (s. u.). Gibt mit Chlor in Eisessig oder in Chloroform bei Gegenwart von Eisen eine Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$  (s. u.), mit Brom in Eisessig eine Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$  (?) (s. u.), mit Brom in Chloroform bei Gegenwart von Eisen eine Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$  (?) (s. u.). Verhalten gegen  $\text{PCl}_5$ : Z., G., *A.* 388, 305.

Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$ . B. Aus der Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_8$  durch Einw. von Chlor in Eisessig oder in Chloroform bei Gegenwart von Eisen (Z., G., *A.* 388, 307). — Lockeres Pulver (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 105—115°.

Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Br}_2$  (?). B. Aus der Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_8$  und Brom in Eisessig (Z., G., *A.* 388, 308). — Nadeln (aus Eisessig). F: 213°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol.

Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$  (?). B. Aus der Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_8$  und Brom in Chloroform bei Gegenwart von Eisen (Z., G., *A.* 388, 308). — Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt gegen 300° unter Zersetzung. Schwer löslich.

Dicarbonsäure  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_8$ . B. Aus der Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_8$  bei der Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  in Essigsäure (Z., G., *A.* 388, 311). — Nadeln (durch Sublimation). Schmilzt oberhalb 270°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. —  $\text{Na}_2\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Flockiger, lichtempfindlicher Niederschlag. —  $\text{BaC}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Der Dimethylester  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_8$  schmilzt bei 215°, der Diäthylester  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_8$  bei 180° (Z., G., *A.* 388, 312).

Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}$ . B. Beim Erhitzen der Verbindung  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_8$  mit Zinkstaub auf 320—350° (Z., G., *A.* 388, 309). — Kp: 240—250°. — Wird durch verd. Salpetersäure nicht angegriffen, durch alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zu Oxalsäure oxydiert, durch Chromsäure völlig verbrannt.

#### Funktionelle Derivate des p-Kresols.

4-Methoxy-toluol, Methyl-p-tolyl-äther, p-Kresol-methyläther  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 392). B. Aus p-Kresol und Methanol beim Überleiten über  $\text{ThO}_2$  bei 400—420° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 361). Aus p-Kresol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (v. AUWERS, *B.* 47, 3318). Neben anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Reduktion von Anisaldehyd in alkoh.-schwefelsaurer Lösung; die Ausbeute wird durch Erniedrigung der Temperatur und Erhöhung der Stromdichte begünstigt (TAFEL, SCHEPSS, *B.* 44, 2150). Aus Anisaldehydsemicarbazon beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 170° (WOLFF, *A.* 384, 100). —  $\text{Kp}_{760}^{\text{mm}}$ : 175,8—176,4° (korr.) (T., SCH.);  $\text{Kp}_{760}^{\text{mm}}$ : 175,5° (W.).  $\text{D}_{20}^{25}$ : 0,9710 (DOBROSSERDOW, *Ж.* 43, 119; C. 1911 I, 954);  $\text{D}_4^{25}$ : 0,9497 (THOLEN, *Soc.* 97, 2601). Viskosität bei 45°: 0,00806 g/cmsec (TH.). (Phosphoreszenz ... DZIERZBIOSKI, KOWALSKI, *C.* 1909 II, 959, 1618; *C. r.* 151, 945. Dielektr.-Konst. bei 19,25°: 3,65 ( $\lambda = 60$  cm) (Do.). Dichte und Viskosität einer Lösung in Isocamylacetat: TH. Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 77. — Zersetzt sich beim Leiten über Nickel im Wasserstoffstrom bei 350—380° unter Bildung von ca. 20% p-Kresol (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 11, 123). Gibt mit Brom in Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$  2,3,5,6-Tetrabrom-p-kresol (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 780). Liefert mit Chlorjod in siedendem Eisessig 2-Jod- und 3-Jod-4-methoxy-toluol (WILLGERODT, SCHLOSS, *B.* 44, 1709). Gibt mit Acetylchlorid bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  6-Oxy-3-methyl-acetophenon (AUWERS, *A.* 384, 166; HILL, GRAF, *Am. Soc.* 37, 1843).

4-Äthoxy-toluol, Äthyl-p-tolyl-äther, p-Kresol-äthyläther  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (*S.* 393). B. Aus p-Kresol und Alkohol beim Leiten über  $\text{ThO}_2$  bei 420° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 362). Man leitet bei —25° bis —15° Stickoxyde in eine alkoh. Lösung von

**Benennung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 196.**

p-Toluidin-hydrochlorid und erwärmt die so erhaltene Lösung auf dem Wasserbade (ROBERTS, ALLEMAN, *Am. Soc.* 33, 391). — Riecht, frisch destilliert, durchdringend süßlich (R., A.).  $n_D^{25}$ : 1,5107 (R., A.). Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 77. — Zersetzt sich beim Leiten über Nickel bei 350–380° im Wasserstoffstrom unter Bildung von ca. 22% p-Kresol (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 11, 123). Gibt mit Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  2,3,5,6-Tetrabrom-p-kresol (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 780). Gibt mit konz. Schwefelsäure unter Wärmentwicklung 4-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(3) (R., A., *Am. Soc.* 33, 393).

Allyl-p-tolyl-äther  $C_{10}H_{12}O = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$  (S. 394). B. Aus p-Kresol und Allylbromid in Gegenwart von  $K_2CO_3$  in siedendem Aceton (CLAISEN, EISLER, *A.* 401, 44). — Riecht anisartig.  $Kp_{15}$ : 91°;  $Kp_{11}$ : 211–213°.  $D_{20}^{25}$ : 0,967. — Geht bei 1-stdg. Kochen unter gewöhnlichem Druck in 4-Methyl-2-allyl-phenol über.

[ $\beta$ -Brom-allyl]-p-tolyl-äther  $C_{10}H_{11}OBr = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CBr=CH_2$ . B. Aus p-Kresol und  $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-propylen in Gegenwart von  $K_2CO_3$  in siedendem Aceton (BAYER & Co., D. R. P. 293956; *C.* 1916 II, 618; *Frdl.* 13, 1062). —  $Kp_{11}$ : 132–133°. — Geht bei 10-stdg. Kochen mit Diäthylanilin in 4-Methyl-2-[ $\beta$ -brom-allyl]-phenol über.

Phenyl-p-tolyl-äther, 4-Methyl-diphenyläther  $C_{15}H_{14}O = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$  (S. 394). B. Beim Leiten eines Gemisches von Phenol und p-Kresol über  $ThO_2$  bei 380° bis 450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 155, 261). Man erhitzt ein Gemenge von Kalium-p-kresolat, p-Kresol und Chlorbenzol auf 200–220° (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 269543; *C.* 1914 I, 591; *Frdl.* 11, 183). Bei der Destillation eines mit Eisenspänen versetzten Gemisches von Natriumphenolat und p-toluolsulfonsäurem Kalium unter vermindertem Druck (NOLLAU, DANIELS, *Am. Soc.* 36, 1888). —  $Kp_{127}$ : 265° (N., D.);  $Kp$ : 271–274° (S., M.);  $Kp_7$ : 122–123° (F. & Co.).

[3-Nitro-phenyl]-p-tolyl-äther, 2'-Nitro-4-methyl-diphenyläther  $C_{15}H_{13}O_2N = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4NO_2$  (S. 394). B. (Aus o-Brom-nitrobenzol .... (COOK, HILLYER, *Am.* 24, 526); COOK, SHERWOOD, *Am. Soc.* 37, 1836). — F: 49°.  $Kp_{15}$ : 210°.

x-Brom-2'-nitro-4-methyl-diphenyläther  $C_{15}H_{10}O_2NBr = C_{15}H_9OBr(CH_3)(NO_2)$ . B. Aus 2'-Nitro-4-methyl-diphenyläther und Brom bei Gegenwart von etwas Jod in  $CS_2$  (C., SH., *Am. Soc.* 37, 1837). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 23°.

2'.x.x.x.x.Hexanitro-4-methyl-diphenyläther  $C_{15}H_5O_2N_6 = C_{15}H_4O(CH_3)(NO_2)_6$ . Wahrscheinlich identisch mit 4'.x.x.x.x.Hexanitro-4-methyl-diphenyläther (S. 394). — B. Aus 2'-Nitro-4-methyl-diphenyläther und konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade (C., SH., *Am. Soc.* 37, 1836). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103,5°. Sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, löslich in Benzol, Äther und  $CS_2$ , schwer löslich in Wasser.

2'-Nitro-4-methyl-diphenyläther-sulfonsäure-(x)  $C_{15}H_{11}O_6NS = C_{15}H_9O(CH_3)(NO_2)(SO_3H)$ . B. Aus 2'-Nitro-4-methyl-diphenyläther durch Lösen in mit etwas  $SO_3$  versetzter konz. Schwefelsäure (C., SH., *Am. Soc.* 37, 1838). — Gelbe Krystalle. Die Säure und ihre wäßr. Lösungen rauchen bei Wasserbadtemperatur an der Luft und geben mit Ammoniak Nebel. —  $NaC_{15}H_{10}O_6NS$ . Hellgelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — Kupfersalz. Krystalle (aus Wasser). —  $Sr(C_{15}H_{10}O_6NS)_2$ . Hellgelb. —  $Ba(C_{15}H_{10}O_6NS)_2$ . Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. —  $Cd(C_{15}H_{10}O_6NS)_2$ . Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $Pb(C_{15}H_{10}O_6NS)_2$ .

2'-Nitro-4-methyl-diphenyläther-sulfonsäure-(x)-chlorid  $C_{15}H_{10}O_6NClS = C_{15}H_9O(CH_3)(NO_2)(SO_3Cl)$ . B. Aus dem Natriumsalz der 2'-Nitro-4-methyl-diphenyläther-sulfonsäure-(x) (s. o.) und überschüssigem  $PCl_5$  (C., SH., *Am. Soc.* 37, 1839). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 69°. Löslich in Alkohol und Benzol. Gegen Wasser und Alkohol beständig.

[3,4-Dinitro-phenyl]-p-tolyl-äther, 2',4'-Dinitro-4-methyl-diphenyläther  $C_{15}H_{10}O_4N_2 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . B. Aus Kalium-p-kresolat und 4-Brom-1,3-dinitrobenzol beim Erwärmen (COOK, *Am. Soc.* 33, 1289). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Gibt mit  $CrO_3$  in Eisessig 4-[2,4-Dinitro-phenoxy]-benzoesäure. Wird durch Natronlauge unter Wärmentwicklung verseift.

2',4'-Dinitro-4-methyl-diphenyläther-sulfonsäure-(x)  $C_{15}H_8O_6N_2S = C_{15}H_7O(CH_3)(NO_2)_2(SO_3H)$ . B. Aus 2',4'-Dinitro-4-methyl-diphenyläther und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (COOK, *Am. Soc.* 33, 1289). — Nadeln mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  (aus Wasser). Schmilzt im Luftbad bei 85° unter Abgabe des Krystallwassers, im Schmelzröhrchen bei 150° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser mit schwach gelber Farbe; wäßr. Lösungen der Salze sind stärker gelb gefärbt. —  $NaC_{15}H_7O_6N_2S + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbe Krystalle. F: 145°. Gibt das Krystallwasser bei 100° ab. —  $Ba(C_{15}H_6O_6N_2S)_2$ . Gelbe Krystalle.

p,p-Ditolyl-äther, p,p-Dikresyl-äther, 4,4'-Dimethyl-diphenyläther  $C_{16}H_{14}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2O$  (S. 394). B. (Entsteht neben p-Kresol .... (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41,

9); RUSSIG, *Z. anorg. Ch.* **32**, 38). Durch Überleiten von p-Kresol über ThO<sub>2</sub> bei 400° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **151**, 493; M., *Ch. Z.* **35**, 486). — F: 50°; Kp: 285° (S., M.; M.). — Gibt bei Gegenwart von Jod mit Chlor in CCl<sub>4</sub> 2(7)-Chlor-4,4'-dimethyl-diphenyläther und 2,2'(7)-Dichlor-4,4'-dimethyl-diphenyläther, mit Brom in CS<sub>2</sub>, die entsprechenden Bromverbindungen (MAILHE, MURAT, *C. r.* **154**, 603; *Bl.* [4] **11**, 293). Liefert mit der berechneten Menge Brom bei 150° geringe Mengen eines Dibrom-4,4'-dimethyl-diphenyläthers, mit überschüssigem Brom in CS<sub>2</sub> im Sonnenlicht bei Wasserbadtemperatur x.x.x.x-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-diphenyläther (Cook, *Am. Soc.* **33**, 255). Gibt beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in Eisessig x.x.x.x-Tetranitro-4,4'-dimethyl-diphenyläther (MAILHE, *Bl.* [4] **13**, 171).

Äthylenglykol-mono-p-tolyl-äther, α-Oxy-β-p-kresoxy-äthan C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH. B. Aus p-Kresol und Äthylenoxyd bei Gegenwart von 0,05 Mol Natriumäthylat in Alkohol bei 70° (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2134). — Prismen (aus Petroläther). F: 44—45°.

Carbamidsäure-[β-p-kresoxy-äthylester] C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·O·CO·NH<sub>2</sub>. B. Man behandelt Äthylenglykol-mono-p-tolyl-äther in Benzol mit Phosgen und Dimethylanilin und setzt den entstandenen Chlorameisensäureester mit wäbr. Ammoniak um (BAYER & Co., D. R. P. 269938; C. 1914 I, 828; *Frdl.* **11**, 951). — F: 147°.

γ-Chlor-propylenglykol-α-p-tolyl-äther, γ-Chlor-β-oxy-α-p-kresoxy-propan C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>Cl. B. Aus je 1 Mol p-Kresol und Epichlorhydrin in Gegenwart von 0,05 Mol NaOH in Wasser (BOYD, MARLE, *Soc.* **97**, 1790). — Kp<sub>14</sub>: 165°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 113—114°.

Glycerin-α-p-tolyläther, αβ-Dioxy-γ-p-kresoxy-propan C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·OH (vgl. S. 395). B. Beim Erwärmen von p-Kresol mit je 1 Mol Glycerin-α-monochlorhydrin und NaOH in Wasser (MARLE, *Soc.* **101**, 311). — Tafeln (aus Äther). F: 71,5° (korr.). Löslich in Alkohol, Äther, siedendem Benzol, Petroläther und Wasser.

Essigsäure-p-toly-lester, p-Tolylacetat, p-Kresylacetat C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CO·CH<sub>3</sub> (S. 397). Geschwindigkeit der Verseifung durch Natriumäthylat in absol. Alkohol: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 86.

Propionsäure-p-toly-lester, p-Tolyl-propionat C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Durch Einw. von POCl<sub>3</sub> auf ein Gemisch aus p-Kresol und Propionsäure bei Wasserbadtemperatur (v. AUWERS, B. **47**, 3318). — Kp<sub>12</sub>: 100—108°. — Gibt bei der Einw. von AlCl<sub>3</sub> 6-Oxy-3-methyl-propiophenon.

α-Brom-propionsäure-p-toly-lester C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CO·CHBr·CH<sub>3</sub> (S. 397). B. Aus α-Brom-propionsäurebromid und p-Kresol bei 140° (AUWERS, B. **44**, 3695). — Nadeln (aus Petroläther). F: 33°. Kp<sub>15</sub>: 145—150°. Leicht löslich. — Liefert beim Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub> auf 150° 7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1).

α-Brom-buttersäure-p-toly-lester C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CO·CHBr·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> (S. 397). B. Aus p-Kresol und α-Brom-buttersäurebromid bei 130° (AUWERS, B. **44**, 3698). — Kp<sub>20</sub>: 160—163°. — Liefert beim Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub> auf 130° 7-Oxy-3,4-dimethyl-hydrindon-(1).

α-Brom-isobuttersäure-p-toly-lester C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CO·CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 397). B. Aus α-Brom-isobuttersäurebromid und p-Kresol bei 150° (AUWERS, B. **44**, 3697). — Nadeln (aus Petroläther). F: 39—40°. Kp<sub>15</sub>: 152°. Liefert beim Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub> auf 150° 7-Oxy-2,4-dimethyl-hydrindon-(1).

Isovaleriansäure-p-toly-lester C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CO·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus p-Kresol und Isovaleriansäure in Gegenwart von POCl<sub>3</sub> (EINHORN, C. 1915 II, 739). — D<sub>4</sub>: 0,9884.

Oxalsäure-di-p-toly-lester, Di-p-tolyl-oxalat C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CO·CO·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> (S. 398). B. Aus der Pyridinverbindung des Oxalylchlorids und 2 Mol p-Kresol bei 0° (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* **37**, 2718). — Platten (aus Alkohol + Äther). F: 147°.

Kohlensäure-di-p-toly-ester, Di-p-tolyl-carbonat C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O)<sub>2</sub>CO (S. 398). B. Durch Einleiten von Phosgen in eine ca. 30%ige wäbr. Lösung von Kalium-p-kresylat (HOLLEMAN, HOFFLAKE, R. **36**, 272; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 206638; C. 1909 I, 965; *Frdl.* **9**, 151). — F: 113° (H., H.). — Gibt mit Chlor bei 180° Bis-[4-dichlor-methyl-phenyl]-carbonat (RASCHIG, D. R. P. 233631; C. 1911 I, 1388; *Frdl.* **10**, 163). Liefert beim Nitrieren mit absol. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure bei 4—9° und nachfolgendem Verseifen überwiegend 2-Nitro-4-oxy-toluol, daneben wenig 3-Nitro-4-oxy-toluol und etwas 2,3 (oder 2,5)-Dinitro-4-oxy-toluol (H., H.).

Allophansäure-p-toly-lester C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CO·NH·CO·NH<sub>2</sub>. F: 194° (BÉHAL, *Bl.* [4] **25**, 479). Bei 18° lösen sich 0,28 g in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol, 0,09 g in 100 cm<sup>3</sup> Äther.

p-Kresoxyessigsäure, p-Tolyläther-glykolsäure C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H (S. 398). Spaltung durch Kalilauge bei 275°: F. FISCHER, GLUUD, C. 1919 IV, 1052.

**Benifferung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 196.**



**p-Kresoxyessigsäureäthylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium-p-kresylat und Chloressigsäureäthylester (HEWITT, JOHNSON, POPE, *Soc.* 108, 1630; GLUUD, BREUER, *C.* 1919 I, 626). —  $Kp_{760}$ : 266—267° (POWELL, ADAMS, *Am. Soc.* 42, 655);  $Kp_{11}$ : 142—143° (G., B.).

**p-Kresoxyessigsäurechlorid**  $C_9H_9O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$ . Nadeln. Besitzt einen erbrechenregenden Geruch. F: 23°.  $Kp_{20}$ : 135° (STORMER, BARTHELMES, *B.* 48, 65). — Liefert mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$  5-Methyl-cumaranon-(3).

**p-Kresoxyessigsäureamid**  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (*S.* 399). B. Aus p-Kresoxyessigsäureäthylester und methylalkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (GLUUD, BREUER, *C.* 1919 I, 626). — F: 128°.

**Diglykolsäure-di-p-toly-lester**  $C_{16}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)_2O$ . B. Aus Diglykolsäuredichlorid und 2 Mol p-Kresol in alkal. Lösung (BOHRINGER & Söhne, D. R. P. 223305; *C.* 1910 II, 349; *Frdl.* 10, 1085). — Nadeln (aus Methanol). F: 89°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform.

**$\alpha$ -p-Kresoxy-isobuttersäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (*S.* 399). B. Durch Verseifen von  $\alpha$ -p-Kresoxy-isobuttersäureamid (v. AUWERS, SCHÜTTE, *B.* 52, 89). — F: 73—74°. — Liefert bei der Umsetzung mit  $PCl_5$  und Behandlung des entstandenen Chlorids mit  $AlCl_3$  2,2,5-Trimethyl-cumaranon-(3).

**$\alpha$ -p-Kresoxy-isobuttersäureäthylester**  $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (*S.* 399). B. Aus Natrium-p-kresylat und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester in siedendem Toluol (v. AUWERS, SCHÜTTE, *B.* 52, 89). —  $Kp_{21}$ : 144—145°.  $D_{20}^{25}$ : 1,0270.  $n_D^{25}$ : 1,4862;  $n_D^{20}$ : 1,489;  $n_D^{15}$ : 1,4992;  $n_D^{10}$ : 1,5072.

**$\alpha$ -p-Kresoxy-isobuttersäureamid**  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 2,2,5-Trimethyl-cumaranon-(3) beim Kochen mit Natriumamid in Benzol oder Toluol (v. AUWERS, SCHÜTTE, *B.* 52, 88). — Prismen (aus Petroläther). F: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther.

**[ $\beta$ -p-Kresoxy-äthyl]-propyl-malonsäurediäthylester**  $C_{19}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von [ $\beta$ -Brom-äthyl]-p-tolyläther auf die Natriumverbindung des Propylmalonsäurediäthylesters (BAYER & Co., D. R. P. 295492; *C.* 1917 I, 149; *Frdl.* 13, 797). —  $Kp_{15}$ : 216°.

**[ $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -dimethylamino-propyl]-p-tolyl-äther,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -p-kresoxy- $\gamma$ -dimethyl-amino-propan**  $C_{17}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Glycid-p-tolyläther (Syst. No. 2380) und Dimethylamin in Benzol bei 100° (FOURNEAU, *C.* 1910 I, 1134; POULEN FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 228208; *C.* 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173). —  $Kp_{10}$ : 175—176°. Sehr leicht löslich in kaltem, schwerer in heißem Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

**Schwefligsäure-di-p-tolyl-ester, Di-p-tolyl-sulfit**  $C_{16}H_{16}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2SO$ . B. Aus p-Kresol und Thionylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in  $CS_2$ -Lösung (RICHTER, *B.* 49, 2342; BASF, D. R. P. 303033; *C.* 1918 I, 499; *Frdl.* 13, 254). — Schwach gelbliche, etwas nach  $SO_2$  riechende Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ : 199° (korr.) unter geringer Zersetzung. Sehr beständig gegen Wasser und Alkalien.

**Methandisulfonsäure-di-p-toly-lester, Methionsäure-di-p-toly-lester**  $C_{17}H_{18}O_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2)_2CH_2$ . B. Aus Methionsäuredichlorid und p-Kresol in siedendem Toluol (SCHROETER, *A.* 418, 208). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84°. Löslich in Alkalilauge. — Gibt bei Einw. von Kalium in Benzol und Behandlung der Kaliumverbindung mit Methyljodid Methylmethionsäure-di-p-toly-lester (SCH., *A.* 418, 226). — Bactericide Wirkung: SCH., *A.* 418, 209.

**Äthan-disulfonsäure-(1,1)-di-p-toly-lester, Methylmethionsäure-di-p-tolyl-ester**  $C_{17}H_{18}O_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2)_2CH \cdot CH_3$ . B. Aus Methionsäure-di-p-tolyl-ester durch Umsetzung mit Kalium in Benzol und Behandlung der Kaliumverbindung mit Methyljodid (SCHROETER, *A.* 418, 226). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57—60°. — Gibt bei Behandlung mit Kalium und Methyljodid in Benzol Dimethylmethionsäure-di-p-tolyl-ester.

**Propandisulfonsäure-(2,2)-di-p-tolyl-ester, Dimethylmethionsäure-di-p-tolyl-ester**  $C_{19}H_{20}O_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2)_2C(CH_3)_2$ . B. Aus Methylmethionsäure-di-p-tolyl-ester durch Umsetzung mit Kalium in Benzol und Behandlung der Kaliumverbindung mit Methyljodid (SCHROETER, *A.* 418, 226). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88—91°. — Liefert bei 160—170° mit Natriumäthylat-Lösung oder mit  $Ba(OH)_2$  in wäbr.-alkoh. Medium Salze der Oxyisopropylsulfonsäure (Ergw. Bd. I, S. 344) (SCH., *A.* 418, 249).

**Phosphorigsäure-tri-p-toly-lester, Tri-p-tolyl-phosphit**  $C_{31}H_{34}O_3P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3P$  (*S.* 401). B. (Aus 3 Mol.-Gew. p-Kresol . . . . (MICHAELIS, KÄHN, *B.* 31, 1061);



STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 81). — Gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt in Eis-Kochsalz-Gemisch nicht. Siedet unter 11 mm Druck gegen 285°, wobei sich Phosphor abscheidet.

Phosphorigsäure-di-p-tolylester-chlorid  $C_{10}H_{11}O_3ClP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PCl$ . B. Neben anderen Verbindungen bei der Destillation von 1 Mol p-Kresol mit 1 Mol  $PCl_3$  unter vermindertem Druck (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 80). —  $Kp_{11}$ : 206—208°.

Phosphorigsäure-p-tolylester-dichlorid  $C_7H_7OCl_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PCl_2$ . B. Neben anderen Verbindungen bei der Destillation von 1 Mol p-Kresol mit 1 Mol  $PCl_3$  unter vermindertem Druck (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 80). —  $Kp_{11}$ : 118°. — Raucht an der Luft. Wird durch Wasser zersetzt.

Phosphorsäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolyl-phosphat  $C_{10}H_{11}O_4P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PO$  (S. 401). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: Purvis, Soc. 105, 1378.

Thiophosphorsäure-O.O.O-tri-p-tolylester, O.O.O-Tri-p-tolyl-thiophosphat  $C_{10}H_{11}O_3PS = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PS$ . B. Aus Tri-p-tolyl-phosphit und der theoretischen Menge Schwefel bei 140—150° (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 82). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, Ligroin und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Thiophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-chlorid  $C_{10}H_{11}O_3ClSP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSCl$  (S. 402). B. Aus Phosphorigsäure-di-p-tolylester-chlorid und Schwefel bei 180° (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 82). — F: 54—55°.

Thiophosphorsäure-O-mono-p-tolylester-dichlorid  $C_7H_7OCl_2SP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PSCl_2$ . B. Aus Phosphorigsäure-p-tolylester-dichlorid und der theoretischen Menge Schwefel bei 220° (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 81). —  $Kp_{11}$ : 135—136°. Mischbar mit Alkohol und Äther. — Wird durch Wasser oder kalte verd. Natronlauge nur langsam angegriffen.

Thiophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-hydrazid  $C_{10}H_{11}O_3N_2SP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PS \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus Thiophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-chlorid und Hydrazinhydrat (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 82). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141°.

Selenophosphorsäure-O.O.O-tri-p-tolylester  $C_{10}H_{11}O_3PSe = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PSe$ . B. Aus Tri-p-tolyl-phosphit und überschüssigem Selen bei 170° (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 83). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Ligroin.

Selenophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-chlorid  $C_{10}H_{11}O_3ClPSe = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSeCl$ . B. Aus Phosphorigsäure-di-p-tolylester-chlorid und überschüssigem Selen bei 200° (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 82). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 48—49°.  $Kp_{11}$ : ca. 235°.

Selenophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-hydrazid  $C_{10}H_{11}O_3N_2PSe = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSe \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus Selenophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-chlorid und Hydrazinhydrat (STRECKER, GROSSMANN, B. 49, 82). — Nadeln. F: 106—108°.

#### Substitutionsprodukte des p-Kresols.

2(P)-Chlor-p,p-ditolyläther, 2(P)-Chlor-4,4'-dimethyl-diphenyläther  $C_{16}H_{19}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine jodhaltige Lösung von p,p-Ditolyläther in  $CCl_4$  (MAILHE, MURAT, C. r. 154, 603; Bl. [4] 11, 293). —  $Kp_{760}$ : 315°.  $D_{40}^0$ : 1,1600.  $n_D^{20}$ : 1,602.

2,2'(P)-Dichlor-p,p-ditolyläther, 2,2'(P)-Dichlor-4,4'-dimethyl-diphenyläther  $C_{16}H_{17}OCl_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4Cl)_2O$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine jodhaltige Lösung von p,p-Ditolyläther in  $CCl_4$  (MAILHE, MURAT, C. r. 154, 603; Bl. [4] 11, 293). —  $Kp_{760}$ : 240—245°.  $D_{40}^0$ : 1,3007.

Äthylenglykol-mono-[2-chlor-4-methyl-phenyläther]  $C_9H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus der Kaliumverbindung des 3-Chlor-4-oxy-toluols und Äthylenchlorhydrin in Alkohol (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 42°.

Carbamidsäure-[β-(2-chlor-4-methyl-phenoxy)-äthylester], [β-Carbaminyl-oxy-äthyl]-[2-chlor-4-methyl-phenyl]-äther  $C_{10}H_{13}O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Äthylenglykol-mono-[2-chlor-4-methyl-phenyläther] durch Umsetzung mit Phosgen in Gegenwart von Dimethylanilin und Behandlung des entstandenen Chlorameisensäureesters mit wäßr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 269938; C. 1914 I, 828; *Frdl.* 11, 951). — F: 133°.

Glycerin-α-[2-chlor-4-methyl-phenyläther]-β (oder α')-carbaminat  $C_{11}H_{15}O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem Carbonat des Glycerin-α-[2-chlor-4-methyl-phenyläthers] (Syst.

No. 2801) und wäBr. Ammoniak (BAYE & Co., D. R. P. 284975; C. 1915 II, 293; *Frdl.* 12, 691). — Blättchen (aus Benzol). F: 119°.

**1'-Chlor-4-methoxy-toluol**, **4-Methoxy-1-chlormethyl-benzol**, **4-Methoxy-benzylchlorid**, **Anisylchlorid**  $C_8H_7OCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 403). B. Aus Anisalkohol und Chlorwasserstoff in Äther unter Eiskühlung (HALLER, BAUER, C. r. 153, 23). Aus Anisalkohol und  $SOCl_2$  (H., B.). —  $Kp_{15}$ : 116–120°; D°: 1,072 (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 825).

**3,5-Dichlor-4-oxy-toluol**, **2,6-Dichlor-p-kresol**  $C_7H_4OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$  (S. 403). B. Durch Einw. von Chlor auf 4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3,5) in Wasser (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* 41, 2034). Aus 3,5-Dichlor-1-methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (AUWERS, B. 44, 800). — F: 38–39° (AU.), 39° (D., M.). — Die von CLAUSS, RIEMANN (B. 16, 1599) beschriebene Form vom Schmelzpunkt 42° ist ein Hydrat  $C_7H_4OCl_2 + H_2O$  (AU.).

**Kohlensäure-bis-[4-dichlormethyl-phenylester]**, **Bis-[4-dichlormethyl-phenyl]-carbonat**  $C_{18}H_{10}O_4Cl_4 = (CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$ . B. Aus Di-p-tolyl-carbonat und Chlor bei 180° (RASCHIG, D. R. P. 233631; C. 1911 I, 1388; *Frdl.* 10, 163). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°. — Liefert bei der Verseifung p-Oxy-benzaldehyd.

**2,3,6-Trichlor-4-oxy-toluol**, **2,3,5-Trichlor-p-kresol**  $C_7H_3OCl_3 = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot OH$ . B. In geringer Menge bei der Einw. von Chlor auf 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) in Wasser (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* 41, 2034). — Krystalle (aus Eisessig). F: 85–86°.

**2(p)-Brom-p-p-ditolyläther**, **2(p)-Brom-4,4'-dimethyl-diphenyläther**  $C_{17}H_{13}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Brom auf p,p-Ditolyläther bei Gegenwart von etwas Jod in  $CS_2$  (MAILHE, MURAT, C. r. 154, 603; *Bl.* [4] 11, 293). —  $Kp_{760}$ : 330–333°. D<sub>20</sub>: 1,4170. n<sub>D</sub>: 1,620.

**2,2'(p)-Dibrom-p-p-ditolyläther**, **2,2'(p)-Dibrom-4,4'-dimethyl-diphenyläther**  $C_{18}H_{11}OBr_2 = (CH_3 \cdot C_6H_3Br)_2O$ . B. Bei der Einw. von Brom auf p,p-Ditolyläther bei Gegenwart von etwas Jod in  $CS_2$  (MAILHE, MURAT, C. r. 154, 603; *Bl.* [4] 11, 294). — F: 131° (Zers.).

COOK (*Am. Soc.* 33, 255) erhielt geringe Mengen eines Dibrom-4,4'-dimethyl-diphenyläthers durch Erhitzen von p,p-Ditolyläther mit der berechneten Menge Brom auf 150°.

**1'-Brom-4-methoxy-toluol**, **4-Methoxy-1-brommethyl-benzol**, **4-Methoxy-benzylbromid**, **Anisylbromid**  $C_8H_7OBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Anisalkohol und HBr (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 826; SPÄTH, M. 34, 2001). —  $Kp_{15}$ : 126° (Sr.);  $Kp_0$ : 129° (T.). D<sub>20</sub>: 1,395 (T.). — Färbt sich an der Luft nach einiger Zeit grünlich oder bräunlich (Sr.). Geht bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen auf 130–140° unter Abspaltung von HBr in Harze über (Sr.). Umsetzung mit Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden: Sr.

Verbindung  $C_8H_7O_2$ . B. Neben wenig 4-Methoxy-diphenylmethan aus 4-Methoxy-benzylbromid und Phenylmagnesiumjodid in Äther (SPÄTH, M. 34, 2008). — Harz.  $Kp_{10}$ : 333–340° (Zers.).

**3,5-Dibrom-4-oxy-toluol**, **2,6-Dibrom-p-kresol**  $C_7H_5OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot OH$  (S. 406). B. Aus p-Kresol bei Einw. von KBr,  $KBrO_3$  und Salzsäure und Zusatz von KJ zur Reaktionslösung (SIEGFRIED, ZIMMERMANN, *Bio. Z.* 29, 376). Aus 1,3,5-Tribrom-1-methyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) durch Einw. von siedendem Alkohol oder Aceton oder von Reduktionsmitteln (AUTENRIETH, BEUTTEL, *Ar.* 248, 123; vgl. FRIES, OEHMKE, A. 462, 16). — F: 54° (AU., B.), 49° (S., Z.). — Geht bei tagelanger Einw. von viel gesättigtem Bromwasser in 2,4,6,6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1,4)-on-(3) („Tribromphenolbrom“) über (AU., B.).

**x.x.x.x-Tetrabrom-p-p-ditolyläther**, **x.x.x.x-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-diphenyläther**  $C_{18}H_9OBr_4 = (CH_3 \cdot C_6H_2Br_3)_2O$ . B. Durch Einw. von überschüssigem Brom auf p,p-Ditolyläther in  $CS_2$  bei Wasserbadtemperatur im Sonnenlicht (COOK, *Am. Soc.* 33, 255). — Hellgelbe Krystalle.  $Kp_{40}$ : 310–330°. Löslich in  $CS_2$  und Petroläther, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

**[β-Brom-äthyl]-[2,3,6-tribrom-4-methyl-phenyl]-äther**  $C_9H_7OBr_4 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . B. Aus 2,3,6-Tribrom-p-kresol und Äthylbromid in alk. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 444). — Krystalle (aus Eisessig). F: 50–51° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwerer in Alkohol.

**Bromessigsäure-[2,3,6-tribrom-4-methyl-phenylester]**  $C_8H_5O_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$ . B. Aus 2,3,6-Tribrom-p-kresol und Bromacetyl-bromid in alk. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 469). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 61° (korr.).

**3,5,1'-Tribrom-4-oxy-toluol**, **2,6,4'-Tribrom-p-kresol**, **3,5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid**  $C_8H_5OBr_3 = CH_2Br \cdot C_6H_2Br_3 \cdot OH$  (S. 408). B. Aus p-Kresol und überschüssigem Brom in Wasser (AUTENRIETH, BEUTTEL, *Ar.* 248, 115). — Geht bei tagelanger Einw. von viel überschüssigem Bromwasser in 2,4,6,6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1,4)-on-(3) („Tribromphenolbrom“) über.

**Benennung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 196.**

**x.x.x-Tribrom-4-oxy-toluol, x.x.x-Tribrom-p-kresol**  $C_6H_3OBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot OH^1$ .  
**B.** Aus p-Kresol durch Einw. von KBr,  $KBrO_3$  und Salzsäure und Zusatz von KJ zur Reaktionslösung, neben 3,5-Dibrom-4-oxy-toluol (SIEGFRIED, ZIMMERMANN, *Bio. Z.* 29, 375). — Nadeln (aus Eisessig); F: 142°. Nadeln (aus Chloroform); F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol und Eisessig.

**2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-toluol, 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol**  $C_6H_2OBr_4 = CH_3 \cdot C_6Br_4 \cdot OH$  (S. 409). **B.** Durch Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  auf p-Kresol-methyl-äther oder p-Kresol-äthyläther (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 780). — F: 198—199°.

**[ $\beta$ -Brom-äthyl]-[2.3.5.6-tetrabrom-4-methyl-phenyl]-äther**  $C_6H_2OBr_4 = CH_3 \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . **B.** Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol und Äthylendibromid in alkal. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 445). — Nadeln (aus Eisessig). F: 106—107,5°.

**2-Jod-4-methoxy-toluol, Methyl-[3-jod-4-methyl-phenyl]-äther**  $C_6H_4OI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$ . **B.** Neben 3-Jod-4-methoxy-toluol bei der Einw. von Chlorjod in Eisessig auf Methyl-p-tolyl-äther (WILLGERODT, SCHLOSS, *B.* 44, 1709). — Blättchen (aus Alkohol). F: 75°.

**2-Jodoso-4-methoxy-toluol**  $C_6H_4O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3(IO) \cdot O \cdot CH_3$ . **B.** Man leitet in eine Lösung von 2-Jod-4-methoxy-toluol in Ligroin Chlor ein und behandelt das entstandene 5-Methoxy-2-methyl-phenyljodidchlorid mit 10%iger Natronlauge (WILLGERODT, SCHLOSS, *B.* 44, 1710). — Gelbliches, amorphes Pulver. Verpufft bei 176°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder bei der Einw. von  $NaOCl$ -Lösung. — Salzsäures Salz, 5-Methoxy-2-methyl-phenyljodidchlorid  $C_6H_3OCl_2I = CH_3 \cdot C_6H_3(ICl_2) \cdot OCH_3$ . **B.** s. o. Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 58—60°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Äther, sehr wenig in Ligroin. Mehrere Tage beständig. — Acetat  $C_{11}H_{11}O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot I(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Krystalle. F: 120—122°.

**Phenyl-[5-methoxy-2-methyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd**  $C_{14}H_{15}O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot I(C_6H_5) \cdot OH$ . — Jodid  $C_{14}H_{15}OI \cdot I$ . **B.** Aus 5-Methoxy-2-methyl-phenyljodidchlorid durch Umsetzung mit Quecksilberdiphenyl und Wasser und Behandlung des entstandenen Chlorids mit KJ (WILLGERODT, SCHLOSS, *B.* 44, 1711). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

**3-Jod-4-methoxy-toluol, Methyl-[2-jod-4-methyl-phenyl]-äther**  $C_6H_4OI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$  (S. 411). **B.** Neben 2-Jod-4-methoxy-toluol bei der Einw. von Chlorjod in Eisessig auf p-Kresolmethyläther (WILLGERODT, SCHLOSS, *B.* 44, 1709). — Beim Einleiten von Chlor in eine Ligroinlösung entsteht ein sehr zersetzliches Jodidchlorid.

**Phenyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd**  $C_{14}H_{15}O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot I(C_6H_5) \cdot OH$ . — Jodid  $C_{14}H_{15}OI \cdot I$ . **B.** Man leitet Chlor in eine Lösung von 3-Jod-4-methoxy-toluol in Ligroin, behandelt das entstandene Jodidchlorid mit Quecksilberdiphenyl und Wasser und setzt das so erhaltene Jodoniumchlorid mit KJ um (WILLGERODT, SCHLOSS, *B.* 44, 1709). Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 181°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Färbt sich am Licht etwas dunkler.

**3.5-Dijod-4-oxy-toluol, 2.6-Dijod-p-kresol**  $C_6H_2OI_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$  (S. 411). **B.** Zur Bildung aus p-Kresol und Jod in ammoniakalischer Lösung vgl. noch DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 443. — F: 62°.

**2-Nitro-4-oxy-toluol, 3-Nitro-p-kresol**  $C_6H_3O_2N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot OH$  (S. 411). **B.** Aus Di-p-tolyl-carbonat durch Nitrieren mit absol. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure und nachfolgendes Verseifen, neben geringen Mengen 3-Nitro-4-oxy-toluol und 2,3 (oder 2,5)-Dinitro-4-oxy-toluol (HOLLEMAN, HOEFLAKE, *R.* 36, 272; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 206638; *C.* 1909 I, 965; *Fröll.* 9, 151). — F: 79° (H., H.). Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig (H., H.).

**2-Nitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-äther**  $C_6H_3O_2N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 411). Darstellung durch Nitrieren von p-Toluidin mit Salpeterschwefelsäure zu 2-Nitro-4-amino-toluol, Ersatz von  $NH_2$  durch OH und Methylieren mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung: ULLMANN, DOOTSON, *B.* 51, 19.

**3-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure**  $C_6H_3O_2N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . **B.** Aus 3-Nitro-p-kresol durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Chloressigsäureäthylester auf 130—175° und Verseifen des erhaltenen Esters mit Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2193). — Gelbliche Krystalle (aus Toluol). F: 151—154° (korr.). Löst sich in Essigsäure und heißem Toluol farblos, in heißem Wasser mit gelber Farbe.

<sup>1)</sup> 2.3.6-Tribrom-p-kresol s. *Hptw.* Bd. VI, S. 408; über 2.3.5-Tribrom-p-kresol vgl. nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] KOHN, WEISSBERG, *M.* 45, 299

**3-Nitro-4-oxy-toluol, 2-Nitro-p-kresol**  $C_7H_5O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot OH$  (S. 412). B. In geringer Menge beim Nitrieren von Di-p-tolyl-carbonat und nachfolgenden Verseifen (HOLLEMAN, HOEFLAKE, *B.* 36, 273). Bei der Nitrierung von p-Fluor-toluol mit Salpetersäure (D: 1,48) bei 0° (SLOTHOUWER, *C.* 1914 II, 1431). — F: 32° (SL.; H., H.); E: 31,6° (H., H.).  $n_D^{25}$ : 1,574 (H., H.). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 582. — Gibt beim Bromieren 5-Brom-3-nitro-4-oxy-toluol (THIELE, EICHWEDE, *A.* 311, 375; RALFORD, *Am. Soc.* 41, 2072). Gibt mit Jod in ammoniakalischer Lösung 5-Jod-3-nitro-4-oxy-toluol (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 446). Die beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (SCHULTZ, LÖW, *B.* 43, 577; 43, 1899) erhaltene Verbindung ist nicht  $\beta$ -Acetyl-acrylsäure, sondern 5-Oxo-3-methyl-2,5-dihydro-furan-essigsäure-(2) (Syst. No. 2619) (PAULY, GILMOUE, WILL, *A.* 403, 120, 129; P., W., *A.* 416, 6); neben dieser Verbindung entstehen geringe Mengen 5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3) (SCH., L.) und 6-Oxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(2) (SCH., L.; P., G., W., *A.* 403, 165). Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* 52, 1994.

**3-Nitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-äther**  $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 412). B. Aus 3-Nitro-4-oxy-toluol durch Erhitzen mit Dimethylsulfat und  $K_2CO_3$  in Xylol (ROBINSON, *Soc.* 109, 1088).

**3-Nitro-4-äthoxy-toluol, Äthyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-äther**  $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 412). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 582.

**3-Nitro-4-methyl-phenoxyaceton**  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus dem Kaliumsalz des 3-Nitro-4-oxy-toluols und Chloraceton (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] 85, 384). — Prismen. F: 75°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3,6-Dimethyl-phenmorpholin und 7-Chlor-3,6-dimethyl-phenmorpholin (Syst. No. 4194).

**[ $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -dimethylamino-propyl]-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-äther,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[2-nitro-4-methyl-phenoxy]- $\gamma$ -dimethylamino-propan**  $C_{12}H_{19}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus dem [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-äther des Glycids (Syst. No. 2380) und Dimethylamin in Benzol bei 100° im Einschlußrohr (BRENNANS, *Bl.* [4] 13, 531). — Dunkelgelbes Öl.

**3-Nitro-4-methoxy-1-chlormethyl-benzol, 1'-Chlor-3-nitro-4-methoxy-toluol, 3-Nitro-4-methoxy-benzylchlorid**  $C_8H_9O_2NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Nitro-4-methoxy-benzylalkohol durch Kochen mit konz. Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 676). — Krystalle (aus  $CCl_4$ ). F: 86° (korr.). Leicht löslich in Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und  $CCl_4$ .

**3-Nitro-4-acetoxy-1-chlormethyl-benzol, 1'-Chlor-3-nitro-4-acetoxy-toluol, 3-Nitro-4-acetoxy-benzylchlorid**  $C_9H_9O_3NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Behandlung von 3-Nitro-4-oxy-benzylchlorid mit Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 672). — Gelbliche Blättchen (aus 85%igem Alkohol). F: 59,5–60° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Äther.

**5-Brom-3-nitro-4-oxy-toluol, 6-Brom-2-nitro-p-kresol**  $C_7H_5O_2NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br(NO_2) \cdot OH$  (S. 413). B. Aus 2-Nitro-p-kresol und Brom in Chloroform bei Gegenwart von Eisenspänen (RALFORD, *Am. Soc.* 41, 2072). — F: 69°.

**2,5-Dibrom-3-nitro-4-oxy-toluol, 3,6-Dibrom-2-nitro-p-kresol**  $C_7H_3O_2NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2(NO_2) \cdot OH$ . Ist die in *Hptv.* (S. 414) als 2,5- oder 5,6-Dibrom-3-nitro-4-oxy-1-methyl-benzol bezeichnete Verbindung (ZINCKE, KEMPF, *B.* 44, 423). — B. Durch Behandeln von 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (Z., K.).

**2,5,1'-Tribrom-3-nitro-4-oxy-toluol, 3,6,4'-Tribrom-2-nitro-p-kresol, 2,5-Dibrom-3-nitro-4-oxy-benzylbromid**  $C_8H_5O_2NBr_3 = CH_2Br \cdot C_6H_3Br_2(NO_2) \cdot OH$ . B. Aus 2,5,1'-Tribrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol (Syst. No. 556) durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (ZINCKE, FROENBERG, KEMPF, *A.* 381, 41). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 118° bis 119°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — Gibt mit Soda und Alkalien eine dunkelrote Verbindung, die sich langsam mit rotgelber Farbe löst. Liefert beim Kochen mit Methanol Methyl-[2,5-dibrom-3-nitro-4-oxy-benzyl]-äther.

**5-Jod-2-nitro-4-methoxy-toluol, Methyl-[6-jod-3-nitro-4-methyl-phenyl]-äther**  $C_8H_7O_2NI = CH_3 \cdot C_6H_3I(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Nitro-3-amino-4-methoxy-toluol durch Diazotieren und Behandeln der Diazolösung mit KI (ROBINSON, *Soc.* 109, 1088). — Nadeln (aus Methanol). F: 118°. — Gibt mit rauchender Salpetersäure 2,5-Dinitro-4-methoxy-toluol und 2,5,6-Trinitro-3-oxy-4-methoxy-toluol.

**5-Jod-3-nitro-4-oxy-toluol, 6-Jod-2-nitro-p-kresol**  $C_7H_5O_2NI = CH_3 \cdot C_6H_3I(NO_2) \cdot OH$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht aus 2-Nitro-p-kresol durch Einw. von Jod und Kaliumjodid in ammoniakalischer Lösung (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 446). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 83,5°. —  $NH_4C_7H_4O_2NI$ . Orangerote Krystalle (aus Wasser). F: 195–200°.

*Benifferung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 196.*

**3-Nitro-4-acetoxy-1-jodmethyl-benzol**, **1<sup>1</sup>-Jod-3-nitro-4-acetoxy-toluol**, **3-Nitro-4-acetoxy-benzyljodid**  $C_6H_4O_2NI = CH_3I \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Nitro-4-acetoxy-benzylchlorid und NaI in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 672). — Fast farblose Nadeln (aus 85%<sub>igem</sub> Alkohol). F: 65,5—68° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther.

**2.3 (oder 2.5)-Dinitro-4-oxy-toluol**, **2.3 (oder 2.5)-Dinitro-p-kresol**  $C_7H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$ . B. In geringer Menge bei Einw. von absol. Salpetersäure auf Di-p-tolyl-carbonat in konz. Schwefelsäure und nachfolgender Verseifung (HOLLEMAN, HOEF-LAKE, *R.* **36**, 276). — Gelbliche Nadeln. F: 159°. Mit Wasserdampf flüchtig.

**2.5-Dinitro-4-methoxy-toluol**, **Methyl-[2.5-dinitro-4-methyl-phenyl]-äther**  $C_8H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Jod-2-nitro-4-methoxy-toluol durch Auflösen in rauchender Salpetersäure (ROBINSON, *Soc.* **109**, 1089). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

**3.5-Dinitro-4-oxy-toluol**, **2.6-Dinitro-p-kresol**  $C_7H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$  (*S.* **414**). B. Durch Einw. von Stickoxyden auf 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) (DATTA, VARMA, *Am. Soc.* **41**, 2041) und auf das Sulfurierungsprodukt der p-Kresotinsäure (D., V., *Am. Soc.* **41**, 2046). — Darst. Man erwärmt p-Kresol 1 Tag mit 2 Gewichtsteilen konz. Schwefelsäure und versetzt nach dem Erkalten mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,25) (BORSCHKE, FIEDLER, *B.* **46**, 2122 Anm. 2). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 82° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **115**, 179), 84° (D., V.). — Gibt mit p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin bei 85° p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester] und wenig 4-Chlor-3.5-dinitro-toluol (B., F.).

**x.x.x.x-Tetranitro-p-p-ditolyläther**, **x.x.x.x-Tetranitro-4.4'-dimethyl-diphenyläther**  $C_{14}H_{10}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Erwärmen von p-p-Ditolyläther mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (MAILHE, *Bl.* **[4]** **13**, 171). — Gelbe Nadeln. F: 84°. — Geht beim Kochen mit verd. Kalilauge in ein rotes, amorphes, hochschmelzendes Produkt über.

**1<sup>1</sup>-Azido-4-methoxy-toluol**, **p-Methoxy-benzylazid**  $C_6H_5ON_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Vgl. hierüber CURTIUS, *J. pr.* **[2]** **85**, 446.

#### *Schwefelanalogen des p-Kresols und seine Derivate.*

**4-Mercapto-toluol**, **Thio-p-kresol**, **p-Tolylmercaptan**  $C_6H_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SH$  (*S.* **416**). B. Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid bei 75—100° auf p-Toluolsulfochlorid, p-Toluolsulfamid und N-substituierte p-Toluolsulfamide (E. FISCHER, *B.* **48**, 96, 100). — F: 43—44° (F.). — Wird durch FeCl<sub>3</sub> in essigsaurer Lösung zu p-p-Ditolyldisulfid oxidiert (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **43**, 840); p-p-Ditolyldisulfid entsteht auch durch Einw. von SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Äther (HOLMBERG, *B.* **43**, 222). Gibt mit Chlor in Eisessig p-Toluolsulfochlorid, mit Brom in Eisessig p-Toluolsulfobromid, mit 2 Tln. Brom in CCl<sub>4</sub> bei 100° 2.2'-Dibrom-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid, mit 3,3 Tln. Brom in CCl<sub>4</sub> bei 100° 2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid (Z., Fr., *B.* **43**, 2722 Anm.; **43**, 840). Einw. von Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf Thio-p-kresol: RAY, GUHA, *Soc.* **115**, 1152. Das Natriumsalz gibt mit siedendem Chloroform oder mit CCl<sub>4</sub> in siedendem Alkohol Trithioorthoameisensäure-tri-p-tolyester (ARNDT, *A.* **384**, 338). Trithioorthoameisensäure-tri-p-tolyester entsteht auch beim Kochen von Thio-p-kresol mit 2 Tln. wasserfreier Ameisensäure (HOUBEN, SCHULTZE, *B.* **44**, 3240). Thio-p-kresol gibt mit 1½ Mol Oxalylchlorid in Äther Thiooxalsäure-S-p-tolyester-chlorid; bei Anwendung von weniger Oxalylchlorid entsteht Dithiooxalsäure-S.S-di-p-tolyester (STOLLÉ, *B.* **47**, 1130). Thio-p-kresol gibt beim Erwärmen mit Thionylanilin p-p-Ditolyltrisulfid (HOLMBERG, *B.* **43**, 226). — Erzeugt auf der Haut Ekzeme (HOUBEN, SCHULTZE, *B.* **44**, 3240). — Pb(S·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Citronengelbe Kryställchen (KEHRMANN, SAVA, *B.* **45**, 2896).

**Methyl-p-tolyl-sulfid**, **Thio-p-kresol-methyläther**  $C_8H_{10}S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$  (*S.* **417**). B. Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Dimethyl-p-tolyl-sulfoniumhydroxyd (KEHRMANN, SAVA, *B.* **45**, 2897). — Gibt mit Chlor in Eisessig Trichlormethyl-p-tolyl-sulfid (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **43**, 845). Liefert mit Brom in Eisessig unter Kühlung Methyl-p-tolyl-sulfidibromid, in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur Methyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-sulfidibromid, in CCl<sub>4</sub> bei 110° Methyl-[2.5-dibrom-4-methyl-phenyl]-sulfid, ohne Lösungsmittel bei 100° 3.3'-Dibrom-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid (Z., F., *B.* **43**, 841, 843).

**Methyl-p-tolyl-sulfoxyd**  $C_8H_{10}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-p-tolyl-sulfid durch Oxydation mit 1 Mol 30%<sub>igem</sub> Wasserstoffperoxyd oder mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **43**, 846). Aus Methyl-p-tolyl-sulfidibromid und verd. Natronlauge (Z., FROH.). — Zerfließliche Krystalle. F: 50—54°. Kp<sub>38</sub>: 168°.

**Benifferung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 196.**

Methyl-p-tolyl-sulfidibromid  $C_8H_{10}Br_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyl-p-tolyl-sulfid und Brom in Eisessig unter Kühlung (Z., FROMM, *B.* 43, 843). Aus Methyl-p-tolyl-sulfoxyd und konz. Bromwasserstoffsäure (Z., FROMM). Gelbrote Nadeln. *F.*: 55° bis 60° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Äther und Benzin, leichter in Chloroform und Benzol. Spaltet beim Aufbewahren oder beim Erwärmen mit Lösungsmitteln HBr ab. Zieht an der Luft Wasser an und geht in ein Gemisch von Sulfoxyd und bromiertem Sulfoxyd über. Gibt mit verd. Natronlauge Methyl-p-tolyl-sulfoxyd.

Methyl-p-tolyl-sulfidijodid  $C_8H_{10}I_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SI_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyl-p-tolyl-sulfid und Jod in Petroläther (FROMM, *A.* 396, 99). Dunkelblaue Nadeln. *F.*: 40°.

Methyl-p-tolyl-sulfon  $C_8H_{10}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$  (*S.* 417). *B.* Aus Methyl-p-tolyl-sulfid und überschüssigem Wasserstoffperoxyd in warmem Eisessig (ZINCKE, FROMM-SERB, *B.* 43, 848). — Tafeln (aus Benzol-Benzin). *F.*: 89°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwerer in Äther und Benzin.

Dimethyl-p-tolyl-sulfoniumhydroxyd  $C_8H_{10}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$  (*S.* 417). *B.* Das methylschwefelsäure Salz entsteht beim Erhitzen von 1 Mol Thio-p-kresol-blei mit 5 Mol Dimethylsulfat auf 100° (KEHRMANN, SAVA, *B.* 45, 2896). — Die freie Base wurde nicht isoliert; die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch und schmeckt laugig; beim Eindunsten, auch unter vermindertem Druck, entsteht Methyl-p-tolyl-sulfid. —  $C_8H_{10}S \cdot Cl + HgCl_2$ . Nadeln. *F.*: 118—120°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser sowie in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in gesättigter NaCl-Lösung. —  $2C_8H_{10}S \cdot Cl + PtCl_4$ . Rötlich-gelbes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser. — Pikrat  $C_8H_{10}S \cdot O \cdot C_6H_4O_2N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser).

[4-Brom-phenyl]-p-tolyl-sulfid, 4'-Brom-4-methyl-diphenylsulfid  $C_{13}H_{11}BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Beim Erhitzen von Thio-p-kresol-blei mit p-Dibrombenzol auf 225° im Autoklaven (BOURGEOIS, FOUASSIN, *Bl.* [4] 9, 942; *R.* 30, 433). — Blättchen. *F.*: 82,5°. *Kp*<sub>14</sub>: 200,5°. Leicht löslich in Äther und  $CS_2$ , schwer in kaltem Alkohol.

Phenyl-p-tolyl-sulfon, 4-Methyl-diphenylsulfon  $C_{13}H_{11}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  (*S.* 418). *B.* Kinetik der Bildung aus p-Toluolsulfochlorid und Benzen in Gegenwart von  $AlCl_3$  bei 30°: OLIVIER, *R.* 33, 249; vgl. a. *R.* 35, 112, 114. — Umsetzung mit p-Brom-benzol-sulfonsäurebromid und  $AlBr_3$ : O., *R.* 37, 94. —  $C_{13}H_{11}O_2S + AlCl_3$ . Kryoskopisches Verhalten in Benzol: O., *R.* 35, 176. Einfluß auf die Reaktion zwischen p-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid und Benzen in Gegenwart von  $AlCl_3$ : O., *R.* 35, 114.

[4-Brom-phenyl]-p-tolyl-sulfon, 4'-Brom-4-methyl-diphenylsulfon  $C_{13}H_{11}O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Aus p-Brom-benzolsulfonsäurechlorid und Toluol in Gegenwart von  $AlCl_3$  (BÖSEKEN, *R.* 30, 139); Kinetik dieser Reaktion bei 30°: OLIVIER, *R.* 33, 161. — *F.*: 130,5°; *Kp*<sub>17</sub>: 255° (*B.*). — Einw. von Schwefel bei 200—250°: *B.*

[4-Jod-phenyl]-p-tolyl-sulfon, 4'-Jod-4-methyl-diphenylsulfon  $C_{13}H_{11}O_2IS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4I$ . *B.* Aus p-Jod-benzolsulfonsäurechlorid und Toluol bei Gegenwart von  $AlCl_3$  (WILLGERODT, FLOCKSTIES, *J. pr.* [2] 85, 199). — Rhomben (aus Alkohol). *F.*: 162°.

[4-Jodoso-phenyl]-p-tolyl-sulfon, 4'-Jodoso-4-methyl-diphenylsulfon  $C_{13}H_{11}O_4IS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IO$  und Salze vom Typus  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IAc$ . *B.* Das Chlorid entsteht aus [4-Jod-phenyl]-p-tolyl-sulfon und Chlor in Chloroform unter Eiskühlung; man verreibt das Chlorid mit Sodablösung und fügt später etwas Natronlauge zu (WILLGERODT, FLOCKSTIES, *J. pr.* [2] 85, 199, 201). — Schwach gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 197°. — 4-[p-Tolyl-sulfon]-phenyljodidchlorid  $C_{13}H_{11}O_2Cl_2IS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot ICl_2$ . Schwefelgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 120°. Gibt mit 2 Mol Pyridin eine amorphe Verbindung, die sich bei 118—120° zersetzt. — Acetat  $C_{13}H_{11}O_4IS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot I(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 180°.

[4-Jodo-phenyl]-p-tolyl-sulfon, 4'-Jodo-4-methyl-diphenylsulfon  $C_{13}H_{11}O_2IS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot IO_2$ . *B.* Aus dem Chlorid des 4'-Jodoso-4-methyl-diphenylsulfons und NaOCl-Lösung (WILLGERODT, FLOCKSTIES, *J. pr.* [2] 85, 201). — Pulver. Zersetzt sich bei 320°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Wasser.

Phenyl-[4-p-tolylsulfon-phenyl]-jodoniumhydroxyd  $C_{13}H_{11}O_2IS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot I(C_6H_5) \cdot OH$ . *B.* Das Chlorid entsteht aus dem Chlorid des 4'-Jodoso-4-methyl-diphenylsulfons und 1 Mol Quecksilberdiphenyl in Wasser bei 50° (WILLGERODT, FLOCKSTIES, *J. pr.* [2] 85, 202). —  $C_{13}H_{11}O_2SI \cdot I$ . Hellgelb, kristallinisch. Zersetzt sich bei 132°. —  $2C_{13}H_{11}O_2SI \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 178°.

m.p.-Ditolylsulfon, 3,4'-Dimethyl-diphenylsulfon  $C_{14}H_{14}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 6-Amino-3,4'-dimethyl-diphenylsulfon durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol in Gegenwart einer geringen Menge Kupfersalz (WITT, UERÁNYI, *B.* 43, 306). Aus m-Toluolsulfonsäurechlorid und Toluol bei Gegenwart von  $AlCl_3$  (W., UM.). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 116°.

*Bemerkung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 196.*



p,p-Ditolylsulfid, 4,4'-Dimethyl-diphenylsulfid  $C_{16}H_{14}S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2S$  (S. 419). B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von  $S_2Cl_2$  und  $AlCl_3$  auf Toluol (BÖESEKEN, KONING, R. 30, 135). Aus p-Toluolsulfamid und Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei 100° im Einschlußrohr (E. FISCHER, B. 48, 96).

p,p-Ditolsulfon, 4,4'-Dimethyl-diphenylsulfon  $C_{16}H_{14}O_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2SO_2$  (S. 419). B. Zur Bildung aus p-Toluolsulfochlorid, Toluol und  $AlCl_3$  vgl. BÖESEKEN, R. 30, 139. — F: 157°. — Einw. von Schwefel bei 200—250°: B.

$\alpha,\beta$ -Bis-p-tolylmercapto-äthan, Äthylen-bis-p-tolylsulfid  $C_{16}H_{18}S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylenbromid und dem Natriumsalz des Thio-p-kresols in Alkohol (FROMM, RAIZISS, A. 374, 98). — Blätter (aus Eisessig oder Alkohol). F: 80°. Löslich in kaltem Chloroform, Benzol und Äther.

$\alpha$ -p-Tolylmercapto- $\beta$ -p-tolylsulfoxyd-äthan  $C_{16}H_{18}OS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . — Äthylen-bis-p-tolylsulfid-dijodid  $C_{16}H_{18}I_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SI_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylen-bis-p-tolylsulfid und Jod in heißem Eisessig (FROMM, RAIZISS, A. 374, 103). Dunkelrote bis stahlblaue Nadeln (aus Eisessig). F: 83°. Gibt mit basischen Stoffen Äthylen-bis-p-tolylsulfid.

$\alpha,\beta$ -Bis-p-tolylsulfoxyd-äthan, Äthylen-bis-p-tolylsulfoxyd  $C_{16}H_{18}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylen-bis-p-tolylsulfid durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,35) und Kochen des öligen Reaktionsproduktes mit Wasser oder durch Oxydation mit  $CrO_3$  oder  $H_2O_2$  in Eisessig (FROMM, RAIZISS, A. 374, 98). Aus Äthylen-bis-p-tolylsulfid-tetrabromid durch Behandlung mit Eiswasser und Sodalösung (F., R., A. 374, 103). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 166° (Zers.). — Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu Äthylen-bis-p-tolylsulfid reduziert. Gibt mit HBr in Chloroform Äthylen-bis-p-tolylsulfid-tetrabromid. Liefert mit Brom in Chloroform eine Verbindung  $C_{16}H_{18}O_2Br_4S_2$  (gelbe bis rote Prismen; F: 96°). — Äthylen-bis-p-tolylsulfid-tetrabromid  $C_{16}H_{18}Br_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylen-bis-p-tolylsulfid und Brom in Chloroform (F., R., A. 374, 102). Aus Äthylen-bis-p-tolylsulfoxyd und HBr in Chloroform (F., R.). Rote Krystalle. F: 68—69°. Zersetzt sich beim Aufbewahren oder beim Auflösen in Alkohol oder Eisessig. Gibt bei Behandlung mit Eiswasser und Sodalösung Äthylen-bis-p-tolylsulfoxyd. — Äthylen-bis-p-tolylsulfid-tetraiodid  $C_{16}H_{18}I_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SI_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SI_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylen-bis-p-tolylsulfid und Jod in Eisessig bei 120° (F., R., A. 374, 104). Weinrote Blättchen (aus Eisessig). F: 88°. Gibt mit basischen Stoffen Äthylen-bis-p-tolylsulfid.

$\alpha$ -p-Tolylsulfoxyd- $\beta$ -p-tolylsulfon-äthan  $C_{16}H_{18}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylen-bis-p-tolylsulfid und  $CrO_3$  in Eisessig (FROMM, RAIZISS, A. 374, 100). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°.

$\alpha,\beta$ -Bis-p-tolylsulfon-äthan, Äthylen-bis-p-tolylsulfon  $C_{16}H_{18}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (S. 419). B. Aus Äthylen-bis-p-tolylsulfid durch Oxydation mit  $CrO_3$  oder  $KMnO_4$  in Eisessig (FROMM, RAIZISS, A. 374, 100). — F: 199—200°.

Formaldehyd-di-p-tolylmercaptal, Methylen-bis-p-tolylsulfid  $C_{16}H_{18}S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S)_2CH_2$ . B. Aus Thio-p-kresol und überschüssigem Formaldehyd in Eisessig (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 348). — Öl.

Methylen-bis-p-tolylsulfoxyd  $C_{16}H_{18}O_2S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO)_2CH_2$ . B. Aus Formaldehyd-di-p-tolylmercaptal und Wasserstoffperoxyd in Eisessig (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 348). — Nadeln (aus Alkohol). F: 45°. — Methylen-bis-p-tolylsulfid-tetraiodid  $C_{16}H_{18}I_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SI_2)_2CH_2$ . B. Aus Formaldehyd-di-p-tolylmercaptal und Jod in Petroläther (Fr., A. 396, 100). Aus Methylen-bis-p-tolylsulfoxyd und HI in Chloroform (Fr.). Dunkle Krystalle. F: 68—70°. Löslich in Äther.

Methylen-bis-p-tolylsulfon  $C_{16}H_{18}O_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2CH_2$ . B. Durch Oxydation von Formaldehyd-di-p-tolylmercaptal mit  $KMnO_4$  (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 348). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. — Gibt mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge Äthyliden-bis-p-tolylsulfon; reagiert analog mit Äthyljodid.

$\alpha,\alpha$ -Bis-p-tolylsulfon-äthan, Äthyliden-bis-p-tolylsulfon  $C_{16}H_{18}O_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2CH_2$ . B. Aus Methylen-bis-p-tolylsulfon durch Einw. von  $CH_3I$  und alkoh. Kalilauge (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 349). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

$\alpha,\alpha$ -Bis-p-tolylsulfon-propan  $C_{17}H_{20}O_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methylen-bis-p-tolylsulfon durch Einw. von  $C_6H_5I$  und alkoh. Kalilauge (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 349). — Prismen (aus Alkohol). F: 189°.

$\beta,\beta$ -Bis-p-tolylmercapto-propan, Aceton-di-p-tolylmercaptol  $C_{17}H_{20}S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S)_2C(CH_3)_2$ . B. Aus Thio-p-kresol und Aceton unter der Einw. von Chlorwasserstoff (FROMM, RAIZISS, A. 374, 102) oder von Eisessig (Fr., FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI,



A. 394, 348). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66° (Fz., R.), 64—65° (Fz., Fo., v. SCH.). — Gibt mit Brom in Chloroform unter Eiskühlung Di-p-tolyl-disulfid (Fz., R., A. 374, 105).

$\beta,\beta$ -Bis-p-tolylsulfoxyd-propan  $C_{17}H_{20}O_3S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO)_2C(CH_3)_2$ . B. Aus Aceton-di-p-tolylmercaptol und Wasserstoffperoxyd in Eisessig (FROMM, FORSTER, v. SOHRSCHIEWITZKI, A. 394, 348). — Prismen (aus Alkohol). F: 75—76°.

$\beta,\beta$ -Bis-p-tolylsulfon-propan  $C_{17}H_{20}O_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2C(CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von  $KMnO_4$  auf in Petroläther gelöstes Aceton-di-p-tolylmercaptol (FROMM, FORSTER, v. SOHRSCHIEWITZKI, A. 394, 349). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°.

p-Tolylsulfon-aceton  $C_{10}H_{13}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 421). F: 52°; leicht löslich in kalter Natronlauge (TRÖGER, BECK, J. pr. [2] 87, 293).

Trithioorthoameisensäure-bis-[4-chlor-phenylester]-p-tolyester  $C_{20}H_{14}Cl_4S_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH(S \cdot C_6H_4Cl)_2$ . B. Aus Tetrathioorthokohlensäure-tris-[4-chlor-phenyl-ester]-p-tolyester durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (ARNDT, A. 396, 21). — Blätter (aus Eisessig). F: 96—97°.

Trithioorthoameisensäure - tri - p - tolylester, Tris - p - tolylmercapto - methan  $C_{22}H_{22}S_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S)_3CH$ . B. Durch Kochen von Thio-p-kresol mit 2 Tln. wasserfreier Ameisensäure (HOUBEN, SCHULTZE, B. 44, 3240). Durch Kochen von Thio-p-kresol-natrium mit Chloroform oder mit  $CCl_4$  in Alkohol (ARNDT, A. 394, 338). Durch Reduktion von Tetrathioorthokohlensäure-tetra-p-tolyester mit Zinkstaub und Eisessig (A., A. 394, 340). — Blätter (aus Alkohol). F: 109° (H., SCH.), 111° (A.).

p-Tolyl-chloracetyl-sulfid, Chlorthioessigsäure-S-p-tolyester  $C_9H_9OClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CH_2Cl$  (S. 421). Ist als p-Tolylmercapto-essigsäurechlorid (S. 212) erkannt worden (STOLLÉ, B. 47, 2122).

Thiooxalsäure-S-p-tolyester  $C_9H_9O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CO \cdot H$ . B. Aus Thiooxalsäure-S-p-tolyester-chlorid und Wasser (STOLLÉ, B. 47, 1131). — Blättchen oder Nadeln (aus Petroläther). F: 100° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Petroläther. Löslich in Wasser unter Spaltung in Thio-p-kresol und Oxalsäure.

Thiooxalsäure-S-p-tolyester-chlorid  $C_9H_9O_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot COCl$ . B. Aus 1 Mol Thio-p-kresol und 1½ Mol Oxalylchlorid in Äther (STOLLÉ, B. 47, 1130). — Dickflüssig. Erstarrt bei Abkühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch. — Gibt mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$  5-Methyl-thionaphthenchinon (Syst. No. 2479).

Dithiooxalsäure-S-S-di-p-tolyester  $C_{18}H_{14}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Oxalylchlorid und überschüssigem Thio-p-kresol in Äther (STOLLÉ, B. 47, 1131). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 178°.

p-Tolylsulfon-dichloressigsäurenitril  $C_9H_9O_2NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CCl_2 \cdot CN$ . B. Aus p-Tolylsulfon-essigsäurenitril und Chlorkalk in Eisessig (TRÖGER, KROSEBERG, J. pr. [2] 87, 75). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°.

p-Tolylsulfon-dibromessigsäurenitril  $C_9H_9O_2NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CBr_2 \cdot CN$ . B. Aus p-Tolylsulfon-essigsäurenitril und Brom in Eisessig (TRÖGER, KROSEBERG, J. pr. [2] 87, 78). — Prismen (aus Alkohol). F: 121°.

Trichlormethyl-p-tolyl-sulfid  $C_8H_7Cl_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CCl_3$ . B. Aus Methyl-p-tolyl-sulfid und Chlor in Eisessig (ZINCKE, FROHNEBERG, B. 43, 845). — Krystalle. F: 23°.  $Kp_{15}$ : 150°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Wird beim Erwärmen mit Anilin in Thio-p-kresol und Triphenylguanidin gespalten.

S-p-Tolyl-isothioharnstoff  $C_8H_9N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C(NH) \cdot NH_2$ . B. Aus Thio-p-kresol und Cyanamid in Äther oder in konzentrierter wäbrig-alkalischer Lösung (ARNDT, A. 394, 324). — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 110° (Zers.). — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Alkohol in Thio-p-kresol und Dicyandiamid. Durch Einw. von  $Ag_2SO_4$ -Lösung entstehen die Silbersalze des Thio-p-kresols und des Cyanamids. Tolyliothioharnstoff gibt mit salpetriger Säure das Tolyliothioharnstoffsalz des N,N'-Dinitroso-S-p-tolyl-isothioharnstoffs (A., A. 394, 332; 396, 2, 8). Gibt mit Methyljodid Thio-p-kresol-methyläther. Liefert mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin S-p-Tolyl-N,N'-dibenzoyl-isothioharnstoff, in Gegenwart von Natronlauge Thiobenzoessäure-S-p-toly-lester und N,N'-Dibenzoyl-harnstoff.

Salze: ARNDT, A. 394, 327, 332. — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Bildet mit einigen anderen Säuren sehr schwer lösliche Doppelsalze; fällt Salpetersäure quantitativ aus. — Chromat. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Nitrit. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. F: 112° (Zers.). Färbt sich im Licht gelb. Gibt beim Erhitzen Di-p-tolyldisulfid, Dicyandiamid und Stickoxyde. —  $C_8H_9N_2S + HNO_3$ . Blättchen. F: 173°. —  $3C_8H_9N_2S + H_2SO_4 + HNO_3$ . Tafeln (aus verd. Schwefelsäure). F: 253°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich in heißem Wasser. — Acetat  $C_8H_9N_2S + C_2H_3O_2 + H_2O$ . Prismen. Löslich in 5—6 Tln. kaltem Wasser.

*Benennung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 196.*

**N-Nitroso-thiocarbamidsäure-S-p-tolylester (?)**  $C_6H_5O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot NH \cdot NO(?)$ . *B.* Aus dem p-Tolyl-isothioharnstoffsalz des N.N'-Dinitroso-S-p-tolyl-isothioharnstoffs beim Umkrystallisieren aus Methanol unter Zusatz einer Spur Säure (ARNDT, A. 384, 336; vgl. A. 396, 2). — Gelbe Krystalle. Verpufft bei ca. 130°.

**N-Nitroso-S-p-tolyl-isothioharnstoff**  $C_6H_5ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C:(NH) \cdot NH \cdot NO$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des N.N'-Dinitroso-S-p-tolyl-isothioharnstoffs durch Einw. von verd. Essigsäure (ARNDT, A. 396, 12). — Goldgelbe Blättchen (aus Aceton + Äther). Verpufft bei 115–120°. Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Aceton. Die Lösung in Alkohol ist in der Kälte gelb, in der Wärme orange, die Lösung in Aceton ist rosarot. — Gibt mit konz. Salzsäure S-p-Tolyl-isothioharnstoff, beim Erwärmen mit Eisessig p-Tolylrhodanid; beim Auflösen in Alkali entsteht p-Tolylmercaptan.

**N.N'-Dinitroso-S-p-tolyl-isothioharnstoff**  $C_6H_5O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C:(N \cdot NO) \cdot NH \cdot NO$ . *B.* Das p-Tolylisothioharnstoffsalz entsteht aus S-p-Tolyl-isothioharnstoff und salpetriger Säure (ARNDT, A. 384, 332; 396, 8). — Chemisches Verhalten siehe bei den Salzen. —  $KC_6H_5O_2N_2S + H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol) (A., A. 396, 10). Verpufft beim Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Explodiert bei Berührung mit konz. Salzsäure. Gibt mit verd. Essigsäure N-Nitroso-S-p-tolyl-isothioharnstoff (A., A. 396, 12). Liefert in Methanol mit 4-Chlor-thiophenol Tetrathioorthokohlensäure-tris-[p-chlor-phenylester]-p-tolylester, mit Thio-p-kresol Tetrathioorthokohlensäure-tetra-p-tolylester (A., A. 396, 15, 20). — Ferrisalz. Goldgelbe Nadeln (A., A. 396, 11). — p-Tolyl-isothioharnstoffsalz  $C_6H_5ON_2S + C_6H_5O_2N_2S$ . Zur Konstitution vgl. A., A. 396, 2. Prismen (aus Methanol unter Zusatz einer Spur Ammoniak). Verpufft bei ca. 112°; unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol (A., A. 384, 334). Liefert beim Erhitzen für sich, beim Kochen mit Alkohol oder verd. Mineralsäuren oder bei der Einw. von Eisessig p-Tolylrhodanid (A., A. 384, 335). Gibt mit konz. Salzsäure S-p-Tolyl-isothioharnstoff (A., A. 384, 334). Wird durch konz. Schwefelsäure explosionsartig zersetzt (A., A. 384, 334). Gibt beim Erwärmen mit Alkalien Thio-p-kresol (A., A. 384, 334). Gibt beim Umkrystallisieren aus Methanol unter Zusatz einer Spur Säure N-Nitroso-thiocarbamidsäure-S-p-tolylester(?) (A., A. 384, 336), beim Umkrystallisieren aus Methanol unter Zusatz von konz. Ammoniak Tetrathioorthokohlensäure-tetra-p-tolylester (A., A. 384, 337), den man auch bei der Einw. von Thio-p-kresol in Methanol erhält (A., A. 396, 15).

**Tetrathioorthokohlensäure-tris-[4-chlor-phenyl-ester]-p-tolylester**  $C_{26}H_{19}Cl_3S_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C(S \cdot C_6H_4Cl)_3$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des N.N'-Dinitroso-S-p-tolyl-isothioharnstoffs und 4-Chlor-thiophenol in Methanol (ARNDT, A. 396, 20). — Krystalle. F: 193°. — Wandelt sich beim Kochen mit Eisessig teilweise in Tetrathioorthokohlensäure-tetrakis-[4-chlor-phenylester] um. Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu Trithioorthoameisensäure-bis-[4-chlor-phenylester]-p-tolylester reduziert.

**Tetrathioorthokohlensäure-tetra-p-tolylester, Tetrakis-p-tolylmercapto-methan**  $C_{26}H_{20}S_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S)_4C$ . *B.* Aus den Salzen des N.N'-Dinitroso-S-p-tolyl-isothioharnstoffs durch Erwärmen mit Methanol und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (ARNDT, A. 384, 337; 396, 4) oder mit Thio-p-kresol und Methanol (A., A. 396, 15). — Nadeln (aus Eisessig). F: 147°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in heißem Alkohol. — Gibt mit konz. Salpetersäure in Eisessig das Disulfoxyd (s. u.) (A., A. 384, 343). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Trithioorthoameisensäure-tri-p-tolylester (A., A. 384, 338). Gibt mit Brom in Chloroform das Perbromid (s. u.).

**Perbromid des Tetrathioorthokohlensäure-tetra-p-tolylesters**  $C_{26}H_{20}Br_4S_4$ . *B.* Aus Tetrathioorthokohlensäure-tetra-p-tolylester und Brom in Chloroform (ARNDT, A. 384, 341). — Dunkelrote Blättchen. Schmilzt gegen 100°. Ziemlich löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. Ist in verschlossenen Gefäßen einigermaßen haltbar; geht an der Luft oder beim Fällen der Chloroform-Lösung mit Äther in das Tetrabromid (s. u.) über.

**Disulfoxyd des Tetrathioorthokohlensäure-tetra-p-tolylesters**  $C_{26}H_{20}O_2S_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO)_2C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Tetrathioorthokohlensäure-tetra-p-tolylester durch Oxydation mit konz. Salpetersäure in Eisessig (ARNDT, A. 384, 343). Aus dem Tetrabromid (s. u.) durch Kochen mit Alkohol oder verd. Natronlauge (A.). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 92°. — Tetrabromid des Tetrathioorthokohlensäure-tetra-p-tolylesters  $C_{26}H_{20}Br_4S_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SBr)_2C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Perbromid (s. o.) beim Aufbewahren an der Luft oder beim Fällen der Lösung in Chloroform mit Äther und anschließendem Erwärmen auf 100° (A., A. 384, 342). Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 169°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Äther und kaltem Alkohol. Gibt beim Kochen mit Alkohol oder verd. Natronlauge das Disulfoxyd. Gibt mit Bromdampf das Perbromid zurück.

**p-Tolylmercapto-essigsäure, S-p-Tolyl-thioglykolsäure**  $C_6H_5O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 422). *B.* Aus Thio-p-kresol und Chloressigsäure bei 160° (Stollé, B. 47,

2122). Durch Verseifen des Chlorids (s. u.) (Str.). — F: 93° (Str.). — Gibt bei der Einw. von Chlorsulfonsäure (PUMMER, B. 43, 1374 Anm. 1) oder bei der Einw. von  $P_2O_5$  in nahezu siedender Naphthalinlösung (BASF, D.R.P. 228914; C. 1911 I, 103; Frl. 10, 475) 3-Oxy-5-methyl-thionaphthen.

Äthylester  $C_{11}H_{14}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Thio-p-kresol und Chlorsäureäthylester (BASF, D.R.P. 224567; C. 1910 II, 607; Frl. 10, 473). — Gibt mit  $P_2O_5$  bei 100–150° 3-Oxy-5-methyl-thionaphthen.

Chlorid  $C_9H_9OClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COCl$ . Diese Konstitution kommt der im Hptw. (S. 421) als Chlorthioessigsäure-S-p-tolyester beschriebenen Verbindung zu (STOLL, B. 47, 2122). — Gibt bei der Verseifung S-p-Tolyl-thioglykolsäure.

$\alpha$ -p-Tolylsulfon-propionsäureamid  $C_{10}H_{13}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erwärmen von  $\alpha$ -p-Tolylsulfon-propionsäurenitril mit verd. Natronlauge (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 227). — Schuppen (aus Wasser). F: 166°.

$\alpha$ -p-Tolylsulfon-propionsäurenitril  $C_{10}H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus  $\alpha$ -Chlor-propionitril und p-toluolsulfinsaurem Natrium in Alkohol bei ca. 130° im Einschlußrohr (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 226). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 66°.

$\alpha$ -p-Tolylsulfon-propionsäureamidoxim  $C_{10}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(N:OH) \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -p-Tolylsulfon-propionsäurenitril und Hydroxylamin in siedendem Alkohol (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 227). — Nadeln (aus Wasser). F: 140–141°.

$\alpha$ -p-Tolylsulfon-thiopropionsäureamid  $C_{10}H_{13}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Durch Einleiten von  $H_2S$  in eine Lösung von  $\alpha$ -p-Tolylsulfon-propionsäurenitril in alkoh. Ammoniak (TROEGER, WUNDERLICH, Ar. 253, 228). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 149°.

p,p-Ditolyldisulfid, 4,4'-Dimethyl-diphenyldisulfid  $C_{14}H_{14}S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (S. 425). B. Aus Thio-p-kresol durch Oxydation einer Lösung in wäsr. Kalilauge an der Luft (HOLMBERG, B. 43, 223), durch Oxydation mit  $FeCl_3$  in essigsaurer Lösung (ZINCKE, FROENBERG, B. 43, 840) oder durch Einw. von  $SO_2Cl_2$  in Äther (H.). — Geht beim Sättigen einer mit Schwefelblüten versetzten absolut-alkoholischen Lösung mit Ammoniak teilweise in p,p-Ditolyltetrasulfid über (H.).

Äthyl-p-tolyl-disulfoxyd  $C_{11}H_{14}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_2H_5$  (S. 425)<sup>1)</sup>. Gibt beim Erwärmen mit alkal. Natriumarsenit-Lösung p-toluolsulfinsaures Natrium und Äthylmercaptan (GUTMANN, B. 47, 636). Liefert beim Erwärmen mit  $K_2S$  und  $KCN$  in wäsr. Alkohol p-toluolsulfinsaures Kalium, Äthylmercaptan und Kaliumrhodanid (G.).

p,p-Ditolyldisulfoxyd, 4,4'-Dimethyl-diphenyldisulfoxyd  $C_{14}H_{14}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (S. 425)<sup>1)</sup>. B. Neben p-toluolsulfonsauren Salzen durch Einw. von 1 Mol Anilin, m-Toluidin oder N-Acetyl-m-phenylendiamin auf 2–3 Mol p-Toluolsulfinsäure (HEIDUSCHKA, J. pr. [2] 81, 321). Neben p,p-Ditolyldisulfon beim Kochen von p-Toluolsulfinsäurechlorid mit Chloroform (vermutlich in Gegenwart von etwas Toluolsulfinsäure) (HILDTON, Soc. 97, 2586). — Darst. Man kocht p-Toluolsulfinsäure 6 Stdn. mit 5–10 Tln. Wasser (HEL., J. pr. [2] 81, 323). — F: 76° (HEL.).

p,p-Ditolyldisulfon, 4,4'-Dimethyl-diphenyldisulfon  $C_{14}H_{14}O_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (S. 427). B. Aus p-Toluolsulfinsäurechlorid beim Kochen mit Chloroform (vermutlich in Gegenwart von etwas Toluolsulfinsäure), neben p,p-Ditolyldisulfoxyd (HILDTON, Soc. 97, 2586). — F: 210–212°.

p,p-Ditolyltrisulfid  $C_{14}H_{14}S_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3S_3$  (S. 427). B. Aus p-Tolylmercaptan und Thionylanilin in Äther (HOLMBERG, B. 43, 227). — Schwach gelblichgrüne Blätter oder Prismen (aus Alkohol). F: 81–82°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. Schmelzfluß und Lösungen sind gelb.

p,p-Ditolyltetrasulfid  $C_{14}H_{14}S_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_4S_4$  (S. 427). B. Über Bildung aus p,p-Ditolyldisulfid, Schwefel und  $NH_3$  in Alkohol vgl. HOLMBERG, B. 43, 223.

2-Brom-4-mercapto-toluol, 3-Brom-thio-p-kresol  $C_7H_7BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Br \cdot SH$ . B. Aus 3,3'-Dibrom-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid und  $K_2S$  in Alkohol (ZINCKE, FROENBERG, B. 43, 842). Aus Trichlormethyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-sulfid beim Erwärmen mit Anilin (Z., F., B. 43, 846). — Krystalle (aus Methanol). F: 40°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzin, schwerer in Alkohol.

2-Brom-4-methylmercapto-toluol, Methyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-sulfid  $C_8H_7BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Br \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-sulfiddibromid

<sup>1)</sup> Zur Konstitution von Disulfoxyden vgl. S. 148, Anm.

durch Reduktion mit  $\text{NaHSO}_3$  (ZINCKE, FROHNEBERG, B. 43, 844). —  $\text{Kp}_{25}$ :  $158^\circ$ . — Gibt mit Chlor in Eisessig Trichlormethyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-sulfid und eine bei  $112^\circ$  schmelzende Substanz.

**Methyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-sulfoxyd**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OBrS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus dem Dibromid (s. u.) und verd. Natronlauge (ZINCKE, FROHNEBERG, B. 43, 847). — Fast farbloses Öl.  $\text{Kp}_{30}$ :  $198$ – $200^\circ$ . Schwer löslich in Wasser. — Gibt mit  $\text{HgCl}_2$  ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Doppelsalz. — Methyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-sulfididibromid  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{SBr} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Methyl-p-tolyl-sulfid und Brom in Eisessig unter Kühlung (Z., F., B. 43, 843). Aus dem Sulfoxyd und  $\text{HBr}$  in Chloroform (Z., F., B. 43, 847). Bräunlichrote Nadeln (aus Eisessig oder Chloroform). Schmilzt unter Zersetzung bei  $90$ – $95^\circ$ . Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform. Gibt mit verd. Natronlauge das Sulfoxyd. Wird durch  $\text{NaHSO}_3$  zu Methyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-sulfid reduziert.

**Methyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-sulfon**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BrS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Methyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-sulfid und Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ZINCKE, FROHNEBERG, B. 43, 848). — Nadeln. F:  $101^\circ$ . Leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, schwerer in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzin.

**Trichlormethyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-sulfid**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{BrS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{S} \cdot \text{CCl}_3$ . B. Aus Methyl-[3-brom-4-methyl-phenyl]-sulfid und Chlor in Eisessig (ZINCKE, FROHNEBERG, B. 43, 846). — Tafeln (aus Benzin). F:  $57^\circ$ . Leicht löslich außer in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Anilin 3-Brom-thio-p-kresol und Triphenylguanidin.

**3,3'-Dibrom-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid**  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Methyl-p-tolyl-sulfid und Brom bei  $100^\circ$  im Einschlußrohr (ZINCKE, FROHNEBERG, B. 43, 841). — Nadeln (aus Eisessig). F:  $100^\circ$ . Ziemlich löslich in Äther, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig. — Liefert mit  $\text{K}_2\text{S}$  in Alkohol 3-Brom-thio-p-kresol. Gibt mit Chlor in Eisessig 2-Brom-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid.

**2,2'-Dibrom-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid**  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Thio-p-kresol und Brom in  $\text{CCl}_4$  bei  $100^\circ$  im Einschlußrohr (ZINCKE, FROHNEBERG, B. 43, 840). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $88^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und  $\text{CCl}_4$ . — Gibt mit Chlor in Eisessig 3-Brom-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid.

**2,5-Dibrom-4-methylmercapto-toluol**, Methyl-[2,5-dibrom-4-methyl-phenyl]-sulfid  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Methyl-p-tolyl-sulfid und Brom in  $\text{CCl}_4$  erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei  $110^\circ$  im Einschlußrohr (ZINCKE, FROHNEBERG, B. 43, 845). — Nadeln (aus Eisessig). F:  $86^\circ$ . Leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, schwerer in Eisessig und Alkohol.

**Methyl-[2,5-dibrom-4-methyl-phenyl]-sulfoxyd**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{OBr}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus dem Dibromid und verd. Natronlauge (ZINCKE, FROHNEBERG, B. 43, 848). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F:  $128^\circ$ . Leicht löslich in Benzol und Aceton, sehr wenig in Benzin, unlöslich in Äther. — Methyl-[2,5-dibrom-4-methyl-phenyl]-sulfididibromid  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{SBr} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Methyl-[2,5-dibrom-4-methyl-phenyl]-sulfid und Brom in Eisessig (Z., F., B. 43, 844). Rote Nadeln. Schmilzt bei  $100$ – $105^\circ$  unter Zersetzung. Löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig. Gibt mit verd. Natronlauge das Sulfoxyd. Wird durch  $\text{NaHSO}_3$  zu Methyl-[2,5-dibrom-4-methyl-phenyl]-sulfid reduziert.

**2,5,3',5'-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid**  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_4\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 3 g Thio-p-kresol und 10 g Brom in  $8 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$  bei  $100^\circ$  (ZINCKE, FROHNEBERG, B. 43, 842). Aus 2,2'-Dibrom- oder 3,3'-Dibrom-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid und Brom in  $\text{CCl}_4$  bei  $100^\circ$  (Z., F.). — Krystalle (aus Benzol-Benzin). F:  $169$ – $170^\circ$ . Fast unlöslich in Alkohol, Aceton, Benzin, schwer löslich in Äther und Eisessig, leichter in heißem Benzol.

**3-Jod-4-methylmercapto-toluol**, Methyl-[3-jod-4-methyl-phenyl]-sulfid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{IS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{I} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Methyl-[2-amino-4-methyl-phenyl]-sulfid durch Diazotieren und Behandeln mit  $\text{KI}$  (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 136). — Gelbliches, schwach riechendes Öl.  $\text{Kp}_{17}$ :  $153$ – $154^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**3-Nitro-4-methylmercapto-toluol**, Methyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid durch Reduktion mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und Natronlauge in Alkohol und Behandlung des entstandenen Mercaptans mit Dimethylsulfat (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 130). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F:  $77^\circ$ . Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. — Gibt mit Chlor in  $\text{CCl}_4$  ein Chlorid, das mit Wasser Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfoxyd liefert (Z., R., A. 406, 131), in gewöhnlichem Chloroform 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und etwas 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfoxyd (Z., R., A. 406, 115, 128), in Chloroform bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol Methyl-[5-chlor-2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfoxyd

und 3-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Z., R., A. 406, 131), in Essigsäure 3-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Z., R., A. 406, 134). Gibt mit Brom in  $CCl_4$  Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfidibromid (Z., R., A. 406, 132).

Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfoxyd  $C_9H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfid durch Oxydation mit  $K_2Cr_2O_7$  und Schwefelsäure in Eisessig (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 133) oder durch Einw. von Chlor oder Brom in  $CCl_4$  und Behandlung des entstandenen Chlorids bzw. Bromids mit Wasser (Z., R.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. — Gibt mit Chlor in  $CCl_4$  Methyl-[5-chlor-2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfoxyd. — Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfidibromid  $C_9H_9O_2NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot SBr \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfid und Brom in  $CCl_4$  (Z., R., A. 406, 132). Aus dem Sulfoxyd und HBr in Eisessig (Z., R.). Orangerote Nadeln (aus bromhaltigem Eisessig). Gibt mit Wasser das Sulfoxyd.

3-Nitro-4-äthylmercapto-toluol, Äthyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfid  $C_9H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot C_2H_5$ . B. Analog Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfid (S. 213). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 52° (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 132). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther.

Äthyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfoxyd  $C_9H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot SO \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfid durch Einw. von Chlor in  $CCl_4$  und Behandlung des entstandenen Dichlorids mit Wasser (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 134). — Hellgelbe Prismen (aus Benzin). F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-acetonyl-sulfid  $C_{10}H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und siedendem Aceton (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 126). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in Benzin. Gibt mit alkoh. Alkali eine tiefrote Färbung.

3-Nitro-4-rhodan-toluol, 2-Nitro-4-methyl-phenylrhodanid  $C_9H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot CN$ . B. Durch Erwärmen von 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid mit KCN und Eisessig in Chloroform (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 111). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 125°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig.

3-Nitro-toluol-sulfensäure-(4)-methylester  $C_9H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und Natriummethylat in kaltem Äther (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 113). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 71°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird durch alkoh. Alkali unter Blaufärbung zersetzt.

2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid  $C_{14}H_{11}O_4N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Chlor-3-nitro-toluol und  $Na_2S_2$  (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 108). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig) oder Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 176°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Eisessig, schwerer in Alkohol. — Gibt mit Chlor in Eisessig 3-Nitro-toluol-sulfensäure-(4)-chlorid, in  $CCl_4$  2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid; reagiert analog mit Brom.

2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfoxyd  $C_{14}H_{11}O_5N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Natronlauge auf 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 113). Bei der Einw. von Chlor in Chloroform auf Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfid (Z., R.). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 158°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther. — Gibt beim Erwärmen mit Alkalien 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid und 3-Nitro-toluol-sulfensäure-(4). — Bildet mit 1 Mol 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid bei 138° schmelzende Mischkrystalle.

3-Nitro-toluol-sulfensäure-(4)-anhydrid  $C_{14}H_{11}O_6N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot O \cdot S \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid beim Schütteln mit Wasser (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 112). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Chloroform + Benzin). F: 194° nach vorheriger Schwarzfärbung. Leicht löslich in Chloroform, heißem Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzin. — Gibt in Gegenwart von Alkohol mit Alkalien oder Ammoniak tiefblaue Lösungen von Salzen der 3-Nitro-toluol-sulfensäure-(4)  $CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot OH$ , die unter Bildung von 3-Nitro-toluol-sulfensäure-(4) und 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid zerfallen.

2-Nitro-4-methyl-phenylchloromercaptan, 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid  $C_9H_9O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot SCl$ . B. Aus 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid und Chlor in  $CCl_4$  (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 110). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 90°.

<sup>1)</sup> Zur Konstitution von Disulfoxiden vgl. S. 148, Anm.

Schwer löslich in kaltem Benzin, leichter in Benzol, Chloroform und Äther. Löslich in Alkohol und Aceton unter Zersetzung. — Gibt mit Alkalien 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyl-disulfid, 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfoxyd und 3-Nitro-toluol-sulfinsäure-(4). Gibt mit Chlor in Eisessig 3-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid. Durch Einw. von verd. Methanol entstehen 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid und 3-Amino-toluol-sulfonsäure-(4).

**2-Nitro-4-methyl-phenylbrommercaptopan**, **2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelbromid**  $C_7H_7O_2NBrS = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot SBr$ . B. Aus 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid und Brom in  $CCl_4$  (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 111). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzin). F: 95°.

**S-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-thiohydroxylamin**, **2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelamid**  $C_7H_7O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot NH_2$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und  $NH_3$  in wasserfreiem Äther (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 116). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 147°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzin.

**N-Methyl-S-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-thiohydroxylamin**, **2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelmethylamid**  $C_8H_9O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und Methylamin in Äther (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 118). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Äther + Benzin). F: 46°. Leicht löslich außer in Benzin.

**N,N-Dimethyl-S-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-thiohydroxylamin**, **2-Nitro-4-methyl-phenylschwefeldimethylamid**  $C_9H_{11}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und Dimethylamin in Äther (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 118). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 76°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Methanol und Benzin.

**S-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-N-isopropyliden-thiohydroxylamin**, **Isopropylidenverbindung des 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelamids**  $C_{10}H_{13}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot N : C(CH_3)_2$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelamid und Aceton bei 100° im Einschlußrohr (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 117). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 116°. Leicht löslich außer in Benzin.

**S-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-N-acetyl-thiohydroxylamin**, **Acetylverbindung des 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelamids**  $C_9H_{11}O_3N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelamid, Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 116). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 188° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Äther und Benzin.

**Imino-bis-[2-nitro-4-methyl-phenylsulfid]**  $C_{14}H_{15}O_4N_4S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S]_2NH$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelamid beim Erhitzen mit Eisessig (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 117). — Gelbliche Nadeln. F: 241° (Zers.). Schwer löslich.

**Methylimino-bis-[2-nitro-4-methyl-phenylsulfid]**  $C_{15}H_{17}O_4N_4S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S]_2N \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelamid beim Erhitzen mit Eisessig (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 118). — Gelbe Schuppen. F: 226° (Zers.). Schwer löslich.

**$\alpha,\beta$ -Bis-[x-nitro-4-methyl-phenylsulfon]-äthan**, **Äthylen-bis-[x-nitro-4-methyl-phenylsulfon]**  $C_{16}H_{19}O_6N_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylen-bis-p-tolylsulfid und Salpetersäure (D: 1,35) in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (FROMM, RAIZISS, A. 374, 101). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 228°.

**Methyl-[5-chlor-2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfoxyd**  $C_8H_7O_2NCIS = CH_3 \cdot C_6H_4Cl(NO_2) \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Chlor auf Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfid in Chloroform bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol oder auf Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-sulfoxyd in  $CCl_4$  (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 131, 133). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 143°. Ziemlich löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Benzin.

**$\alpha,\beta$ -Bis-[x,x-dinitro-4-methyl-phenylsulfon]-äthan**, **Äthylen-bis-[x,x-dinitro-4-methyl-phenylsulfon]**  $C_{16}H_{19}O_{11}N_8S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylen-bis-p-tolylsulfid und roter rauchender Salpetersäure in konz. Schwefelsäure (FROMM, RAIZISS, A. 374, 101). — Gelbliche Blättchen (aus Nitrobenzol + Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°.

#### Derivate des Telluranalogons des p-Kresols.

**Phenyl-p-tolyl-tellurid**  $C_{13}H_{12}Te = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Te \cdot C_6H_5$ . B. Durch Umsetzung von 1 Mol p,p-Ditolyltelluriddibromid mit etwas mehr als 5 Mol  $C_6H_5 \cdot MgBr$ ; zur Reinigung führt man das erhaltene Tellurid in das Dibromid über und reduziert dieses mit  $NaHSO_3$  (LIEDERER, B. 49, 1617). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63—64°.  $Kp_{16}$ : 207—208°. — Bildet mit  $HgCl_2$ ,  $HgBr_2$  und  $HgI_2$  amorphe Doppelsalze.

**Benifferung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 196.**



**Phenyl-p-tolyl-telluroxyd**  $C_{12}H_{14}OTe = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeO \cdot C_6H_5$  und salzartige Derivate. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-tellurid durch Einw. von Brom und Behandlung des entstandenen Dibromids (s. u.) mit verd. Natronlauge bei Wasserbadtemperatur (LEDERER, *B.* 49, 1619, 1620). — Körnige Masse (aus Toluol). *F.*: 154—155° (*L.*, *B.* 50, 243). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Benzol,  $CS_2$  und Alkohol, unlöslich in Benzin.

$C_{12}H_{14}OTe = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Te(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeCl(C_6H_5)]_2O$  und KI in Wasser (*L.*, *B.* 49, 1621). Gelb, amorph. *F.*: 200—201° — Phenyl-p-tolyl-tellurid-dichlorid  $C_{12}H_{14}Cl_2Te = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeCl_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-tellurid und Chlor in Äther (*L.*, *B.* 49, 1618). Nadeln (aus Methanol). *F.*: 135—136°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ , schwer in Alkohol, sehr wenig in Benzin, unlöslich in Petroläther. Liefert beim Kochen mit Wasser die Verbindung  $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeCl(C_6H_5)]_2O$  (s. u.). — Phenyl-p-tolyl-telluriddibromid  $C_{12}H_{14}Br_2Te = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeBr_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* s. o. Nadeln (aus Toluol + Benzin). *F.*: 175—176° (*L.*, *B.* 49, 1619). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform,  $CS_2$ , löslich in heißem  $CCl_4$ , schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzin und Petroläther. Reagiert mit Wasser analog dem Dichlorid. — Phenyl-p-tolyl-telluriddidiodid  $C_{12}H_{14}I_2Te = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeI_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-tellurid und Jod in Äther (*L.*, *B.* 49, 1619). Krystallisiert aus Toluol + Benzin in rotbraunen mikrokrySTALLINEN Säulen (*F.*: 195°) oder bei langsamer Krystallisation in carminroten Nadeln (*F.*: 204°). Sehr leicht löslich in Chloroform und  $CS_2$ , leicht in Benzol, unlöslich in Petroläther, Benzin und Alkohol. —  $C_{12}H_{14}OCl_2Te_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeCl(C_6H_5)]_2O$ . *B.* Beim Kochen von Phenyl-p-tolyl-telluriddichlorid mit Wasser (*L.*, *B.* 49, 1620). Mikroskopische Säulen (aus Wasser). *F.*: 243° bis 244°. Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. —  $C_{12}H_{14}OBr_2Te_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeBr(C_6H_5)]_2O$ . *B.* Aus  $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeCl(C_6H_5)]_2O$  und KBr in Wasser oder beim Lösen von Phenyl-p-tolyl-telluriddibromid in Wasser (*L.*, *B.* 49, 1620). Säulen (aus Wasser). *F.*: 259—260°.

**Methyl-phenyl-p-tolyl-telluroniumjodid**  $C_{14}H_{15}ITe = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeI(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-tellurid und  $CH_3I$  (LEDERER, *B.* 49, 1621). Krystalle. *F.*: 73—74°. Sehr leicht löslich in Chloroform. Zersetzt sich anscheinend beim Aufbewahren.

**p,p-Ditolyltellurid, 4,4'-Dimethyl-diphenyltellurid**  $C_{14}H_{14}Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te$  (*S.* 428). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von  $TeBr_2$  oder  $TeI_2$  auf p-Tolylmagnesiumbromid; zur Reinigung behandelt man mit Brom und reduziert das Dibromid mit  $NaHSO_2$  (LEDERER, *B.* 49, 2051). — *F.*: 69—70°.  $Kp_{15}$ : 211—212°. —  $C_{14}H_{14}Te + HgCl_2 + 6C_6H_5 \cdot OH$ . Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 135—136° (*L.*, *B.* 47, 278). —  $C_{14}H_{14}Te + HgCl_2 + 3CH_3 \cdot CO_2H$ . Krystallinische Masse (aus Eisessig). *F.*: 132—133° (*L.*, *B.* 47, 279). Färbt sich leicht gelb. —  $C_{14}H_{14}Te + HgBr_2$ . Gelb, amorph (*L.*, *B.* 49, 1423). —  $C_{14}H_{14}Te + HgI_2$ . Gelb, amorph (*L.*, *B.* 48, 1424).

**p,p-Ditolyltelluroxyd, 4,4'-Dimethyl-diphenyltelluroxyd**  $C_{14}H_{14}OTe = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeO$  und salzartige Derivate. *B.* p,p-Ditolyltelluroxyd entsteht aus dem Dibromid (s. u.) und 5%iger Natronlauge (LEDERER, *A.* 391, 342). — Krystalle (aus Toluol). *F.*: 166—167°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Ligroin, ziemlich in Kalilauge. — Geht an der Luft in eine bei 205—206° schmelzende Substanz über. Gibt mit Wasser ein unbeständiges Hydrat. —  $C_{14}H_{14}OClTe = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeCl \cdot OH$ . *B.* Aus p,p-Ditolyltelluriddichlorid beim Kochen mit Wasser (*L.*, *A.* 391, 339). Nadeln (aus Wasser). *F.*: 261—263°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Chloroform und Methanol. Kryoskopisches Verhalten in Chloroform: *L.* —  $C_{14}H_{14}OBrTe = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeBr \cdot OH$ . *B.* Aus p,p-Ditolyltelluriddibromid und heißem Wasser (*L.*, *A.* 391, 340). Mikroskopische Prismen (aus Wasser). *F.*: 269—270°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Chloroform, unlöslich in Benzol, Äther und  $CS_2$ . —  $C_{14}H_{14}OIte = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeI \cdot OH$ . *B.* Aus  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeCl \cdot OH$  und KI (*L.*, *A.* 391, 341). Gelbes Pulver (aus Methanol). *F.*: 203—204° (Zers.). Leicht löslich in KI-Lösung. Gibt beim Erwärmen mit Methanol p,p-Ditolyltelluriddidiodid und p,p-Ditolyltelluroxyd. —  $C_{14}H_{14}ONTe = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(NO_2) \cdot OH$ . *B.* Man erwärmt Di-p-tolyltellurid mit Salpetersäure (*D.* 1,2) auf dem Wasserbade und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Wasser um (*L.*, *B.* 49, 1085). Nadeln (aus Wasser). *F.*: 237—238°. Zersetzt sich beim Lösen in Wasser. — p,p-Ditolyltelluriddichlorid  $C_{14}H_{14}Cl_2Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$ . *B.* Aus p,p-Ditolyltellurid durch Einw. von Chlor oder von Salzsäure und Sauerstoff (*L.*, *A.* 391, 338). Nadeln oder Blättchen (aus absol. Alkohol). *F.*: 166—167°. Schwer löslich in Methanol, leicht in Chloroform, Benzol und Ligroin. — p,p-Ditolyltelluriddibromid  $C_{14}H_{14}Br_2Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$  (*S.* 428). *B.* Aus p,p-Ditolyltellurid durch Einw. von Brom oder von Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff (*L.*, *A.* 391, 340). Krystalle (aus Chloroform und absol. Alkohol). Kaum löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol. — p,p-Ditolyltelluriddidiodid  $C_{14}H_{14}I_2Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeI_2$ . *B.* Aus p,p-Ditolyltellurid und Jod in Äther (*L.*, *A.* 391, 341). Tief dunkelrote Krystalle (aus Toluol). *F.*: 218—219° bei raschem Erhitzen. Sehr wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform. —  $C_{12}H_{14}OCl_2Te_2 = [(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeCl]_2O$ . *B.* Aus  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeCl \cdot OH$  bei 145—150° (*L.*, *A.* 391, 339). *F.*: 261—263°. Schwer löslich in Chloroform. —  $C_{12}H_{14}OBr_2Te_2 = [(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeBr]_2O$ . *B.* Aus  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeBr \cdot OH$  bei 160—170° (*L.*, *A.* 391, 341).

*Benennung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 196.*



**Methyl-di-p-tolyl-telluroniumhydroxyd**  $C_{15}H_{19}O_2Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus p,p-Ditolytellurid und Methyljodid (LEDERER, A. 399, 270). —  $C_{15}H_{19}Te \cdot I$ . F: 85—86° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, kaum in kaltem Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt. —  $C_{15}H_{19}Te \cdot I + CH_3I$ . Krystalle (aus Methyljodid). Gibt das Methyljodid bei Berührung mit absol. Äther ab. —  $C_{15}H_{19}Te \cdot Cl + HgCl_2$ . Blättchen (aus Wasser). F: 149—150° (Zers.). — Pikrat  $C_{15}H_{19}Te \cdot O \cdot C_6H_4O_6N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 157—158°.

**Phenyl-di-p-tolyl-telluroniumhydroxyd**  $C_{30}H_{39}O_2Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(C_6H_5) \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht durch Umsetzung von 1 Mol p,p-Ditolytelluriddichlorid in Toluol mit 3 Mol Phenylmagnesiumbromid in absol. Äther und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser und mit KI-Lösung (LEDERER, B. 49, 1616). —  $C_{30}H_{39}Te \cdot Br$ . Krystalle (aus Wasser). F: 230—231°. Sehr wenig löslich in Wasser und Toluol, leichter in Alkohol, sehr leicht in Chloroform. —  $C_{30}H_{39}Te \cdot I$ . Säulen (aus Alkohol + Äther). F: 209—210°. Sehr wenig löslich in heißem Toluol, schwer in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. — Pikrat  $C_{30}H_{39}Te \cdot O \cdot C_6H_4O_6N_3$ . Gelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 132° bis 133°.

**Tri-p-tolyl-telluroniumhydroxyd**  $C_{21}H_{27}O_2Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3Te \cdot OH$ . *B.* Das Bromid entsteht bei der Umsetzung von 5 Mol p-Tolylmagnesiumbromid mit 1 Mol  $TeCl_4$  (LEDERER, B. 44, 2291); man erhält die freie Base durch Behandlung des Jodids mit  $Ag_2O$  in Wasser (L., B. 48, 1948). — Gelblich, amorph. Sintert von 95° an, schmilzt bei 110°, zersetzt sich bei 128°. —  $C_{21}H_{27}Te \cdot Cl$ . Nadeln oder Prismen (aus absol. Alkohol + Äther). F: 260—261° (L., B. 44, 2292). Leicht löslich in Wasser. —  $C_{21}H_{27}Te \cdot Br$ . Krystalle (aus Wasser oder aus Alkohol + Äther). F: 265—266° (unter geringer Zersetzung) (L., B. 44, 2291). Unlöslich in Benzol und Äther, sehr wenig in Wasser, leicht in Methanol, Alkohol und Chloroform. —  $C_{21}H_{27}Te \cdot I$ . Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 232—233° (Zers.) bei raschem Erhitzen (L., B. 44, 2291). Fast unlöslich in Wasser, Benzol und Äther, leicht in Methanol und Chloroform. — Pikrat  $C_{21}H_{27}Te \cdot O \cdot C_6H_4O_6N_3$ . Prismen (aus Alkohol). F: 194—195° (L., B. 48, 1948). Schwer löslich in Wasser.

**Carbomethoxymethyl-di-p-tolyl-telluroniumhydroxyd**  $C_{17}H_{23}O_3Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . —  $C_{17}H_{23}O_3Te \cdot Br$ . *B.* Aus p,p-Ditolytellurid und Bromessigsäuremethylester (LEDERER, B. 48, 1946). Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 92—93°. — Verbindung des Bromids mit Bromessigsäuremethylester  $C_{17}H_{23}O_3Te \cdot Br + C_2H_5O_2Br$ . Krystalle. F: 68°.

**Carbäthoxymethyl-di-p-tolyl-telluroniumhydroxyd**  $C_{18}H_{25}O_3Te = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . —  $C_{18}H_{25}O_3Te \cdot Br$ . *B.* Aus p,p-Ditolytellurid und Bromessigsäureäthylester (LEDERER, B. 48, 1947). Krystalle. F: 102—103°. Leicht löslich in Chloroform.

#### 4. *ω*-Oxy-toluol, Benzylalkohol $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ (S. 428).

*V.* Benzylalkohol kommt teils in freier, teils in veresterter Form vor im ätherischen Öl der Blüten von Hyazinthen (ENKLAAR, C. 1910 I, 646), von *Michelia champaca* L. (BROOKS, Am. Soc. 33, 1764), Goldlack (*Cheiranthus cheiri*) (KUMMERT, Ch. Z. 35, 667) und *Robinia Pseudacacia* (ELZE, Ch. Z. 34, 814). — *B.* Benzylalkohol entsteht bei der Reduktion von Benzaldehyd in Alkohol mit 1 Mol Wasserstoff bei 1 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, B. 48, 1493) oder Platinschwarz (VAVON, C. r. 154, 360; A. ch. [9] 1, 152). Bei Einw. von verd. Schwefelsäure auf Natriumbenzylisozotat (THEILE, A. 376, 255). — Benzylalkohol entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Schweineleber-Brei auf Benzaldehyd (PARNAS, Bio. Z. 28, 291). Bei der Einw. gärender Hefe auf Benzaldehyd (NEUBERG, WELDE, Bio. Z. 62, 478).

*Physikalische Eigenschaften.*  $D_{20}^{20}$ : 1,0442 (HARDY, Pr. Roy. Soc. [A] 88, 311). Isotherme Kompressibilität zwischen 100 und 500 megabar bei 20°:  $40,7 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/megadyn (RICHARDS, STULL, MATHEWS, SPEYERS, Am. Soc. 34, 989). Viscosität bei 45°: 0,03008 g/cmsec (THOLE, Soc. 97, 2601); bei 25°: 0,0529, bei 50°: 0,0260 g/cmsec; (DUNSTAN, HILDITCH, Th., Soc. 103, 141). Geordnete und turbulente Strömung von Benzylalkohol: SORKAU, C. 1914 II, 1140. Oberflächenspannung bei 22,5°: 37,9 dyn/cm (HARDY).  $n_D^{20}$ : 1,5323;  $n_D^{25}$ : 1,5373;  $n_D^{30}$ : 1,5495 (COTTON, MOUTON, A. ch. [8] 28, 214). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, Soc. 107, 496; STRASSER, C. 1915 I, 1159; BALLY, TRYHORN, Soc. 107, 1067; der Lösungen in Alkohol: GIBBS, PRATT, C. 1913 II, 1045; P., JONES, TASKER, Soc. 97, 2296; in Alkohol und Petroläther: WALJASCHKO, BOUTINA, Zh. 48, 1810; C. 1915 II, 483. Absorption von Röntgenstrahlen: AURÉN, C. 1919 I, 795. Fluoreszenz in reinem Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, Ph. Ch. 74, 56. Phosphoreszenzspektrum in

*Benzzifferung der von p-Kresol abgeleiteten Namen s. S. 196.*

Alkohol bei der Temperatur der flüssigen Luft: DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* 151, 945. Dielektr.-Konst. bei 1°: 15,8, bei 19°: 13,1, bei 49°: 10,4 ( $\lambda = \infty$ ) (WALDEN, *Ph. Ch.* 70, 574); Dielektr.-Konst. für 12 m und 35 m lange Wellen: BEAULARD, *C. r.* 151, 57. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 69. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] 19, 44, 50. Magnetische Doppelbrechung: C., M.

*S.* 429, *Z.* 29 v. u. statt „204,7“ lies „205,1“.

*S.* 429, *Z.* 24 v. u. statt „D<sub>1</sub>“ lies „D<sub>2</sub>“.

Lösungsvermögen für p-Nitro-benzylchlorid und Trimethylamin: v. HALBAN, *Ph. Ch.* 84, 144. Löslichkeit in wäbr. Lösungen verschiedener organischer Salze: NEUBERG, *Bio. Z.* 76, 122. Verteilung von Äthylxanthogensäure zwischen Wasser und Benzylalkohol: v. H., HECHT, *Z. El. Ch.* 24, 75. Wärmetönung bei der Benetzung von Tonerde und Stärke: GAUDEON, *C. r.* 157, 210. Zustandsdiagramm des ternären Systems mit Wasser und Alkohol bei 0°: BONNER, *J. phys. Chem.* 14, 755. Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* 97, 2602. Grenzflächenspannung zwischen Benzylalkohol und Wasser: HARDY, *Pr. Roy. Soc. [A]* 88, 311; HARKINS, BROWN, DAVIES, *Am. Soc.* 39, 357. Potentialdifferenzen an der Grenze gegen wäbr. Lösungen verschiedener Salze: BRUTNER, *Ph. Ch.* 87, 406; *Z. El. Ch.* 19, 470. Einfluß dünner, auf Wasser ausgebreiteter Schichten auf die Potentialdifferenz zwischen Wasser und Luft: GUYOT, *C. r.* 159, 310. — Reaktionsgeschwindigkeiten in benzylalkoholischer Lösung wurden z. B. von DIMROTH (*A.* 377, 131), v. HA. (*Ph. Ch.* 84, 134) und v. HA., HECHT (*Z. El. Ch.* 24, 80) gemessen.

*Chemisches Verhalten.* Bei der Einw. von  $BF_3$  (CANNIZZARO, *A.* 92, 114) oder beim Leiten von Benzylalkohol-Dampf über  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Mo_2O_3$ ,  $W_2O_5$ ,  $TiO_2$  oder  $ThO_2$  (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] 20, 301, 306, 320, 326, 327, 329) entstehen gelbe amorphe Produkte, die von S., M. (*A. ch.* [8] 20, 298) als Hexaphenylcyclohexan angesehen werden. Beim Schütteln von Benzylalkohol mit Palladiumschwarz in einer  $CO_2$ -Atmosphäre entsteht Benzaldehyd (WIELAND, *B.* 45, 493). Benzylalkohol wird beim Verschmelzen mit KOH bei 240—250° zu Benzoesäure oxydiert (GUERBERT, *C. r.* 153, 1489; *Bl.* [4] 11, 168; vgl. dazu LOCK, *B.* 63, 551). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei ca. 370° zu Toluol reduziert (SABATIER, MURAT, *C. r.* 153, 762). Beim Leiten von Benzylalkohol mit  $NH_3$  über  $ThO_2$  bei 330° entsteht Benzylamin, neben kleineren Mengen Dibenzylamin, Tribenzylamin und einer harzartigen Verbindung, die von SABATIER, MAILHE (*A. ch.* [8] 20, 298) als Hexaphenylcyclohexan angesehen wird; bei 380° ist Dibenzylamin das Hauptprodukt; daneben entstehen kleine Mengen Wasserstoff, CO, Benzol und Benzaldehyd (S., M., *C. r.* 153, 160; M., *Ch. Z.* 34, 1184). Benzylalkohol liefert bei längerem Erhitzen mit Schwefel auf 180° vorwiegend Benzoesäure und Tetraphenylthiophen; daneben entstehen Benzaldehyd und Stilben; bei kürzerem Erhitzen mit einer geringen Menge Schwefel auf 180—190° entsteht Dibenzyläther (SZFERL, WIERUSZ-KOWALSKI, *C.* 1918 I, 909). Einw. von  $H_2S$ : S., M., *C. r.* 150, 1219. Verhalten gegen erhitztes Magnesium: KEISER, MCMASTER, *Am. Soc.* 32, 390; gegen Aluminium: SELIGMANN, WILLIAMS, *C.* 1919 I, 536.

Benzylalkohol gibt mit Benzol und  $AlCl_3$  bei 30—35° Diphenylmethan und kleinere Mengen 1,2-Dibenzyl-benzol, 1,4-Dibenzyl-benzol, Anthracen und einen Kohlenwasserstoff  $C_{27}H_{24}$  ( $Kp_{20}$ : 312—314°) (HUSTON, FRIEDEMANN, *Am. Soc.* 38, 2530). Beim mehrmonatigen Belichten einer Lösung von Benzylalkohol in Aceton entstehen Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 43, 948; *R. A. L.* [5] 19 I, 366). Beim mehrmonatigen Belichten eines Gemisches von Acetophenon und Benzylalkohol erhält man  $\alpha,\beta$ -Diphenylpropylynglykol,  $\beta,\gamma$ -Dioxy- $\beta,\gamma$ -diphenylbutan und Hydrobenzoin (C., S., *B.* 47, 1810; *R. A. L.* [5] 23 I, 862; vgl. a. PATERNO, PERRET, *G.* 44 I, 156). Benzylalkohol läßt sich mit aliphatischen Säuren durch Überleiten der Dämpfe über  $TiO_2$  bei 280—290° (mit Ameisensäure bei 150°) oder über  $ThO_2$  bei 260—270° (mit Ameisensäure bei ca. 200°) in guter Ausbeute verestern (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 152, 497, 1045; M., *Ch. Z.* 35, 508). Benzylalkohol liefert mit Cyclohexylamin beim Leiten über  $ThO_2$  bei 320° Cyclohexylbenzylamin (S., M., *C. r.* 153, 1207). — Verhalten in keimenden und erwachsenen Pflanzen: CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] 20 I, 392; 25 I, 5.

Benzylalkohol wirkt stark örtlich anästhesierend bei sehr geringer Giftigkeit (MACHT, *C.* 1919 III, 1020; SOLLMANN, *C.* 1919 III, 1073; vgl. a. H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 170). Über das physiologische Verhalten von Benzylalkohol vgl. ferner ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 1015. — Verwendung als Desinfektionsmittel: Chem. Fabrik Flörsheim, H. NÖRDLINGER, D.R.P. 297667; *C.* 1917 I, 1041.

*Nachweis* als Phthalsäure-benzylester-[p-nitro-benzylester] (F: 83,5°): REID, *Am. Soc.* 39, 1251.

$C_7H_7 \cdot O \cdot MgI$ . B. Aus Propylmagnesiumjodid und Benzylalkohol in Benzol (TSCHELINZEW, *Ж.* 45, 1905; *C.* 1914 I, 1823); Bildungswärme: TSCH., *Ж.* 45, 1920; *C.* 1914 I, 1827. Wärmetönung beim Versetzen mit 3 Mol Benzylalkohol in Benzol: TSCH.

## Funktionelle Derivate des Benzylalkohols.

**Methylbenzyläther**  $C_6H_5O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 431). B. Aus Benzylalkohol, Dimethylsulfat und 10 n-Natronlauge bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur (PSCHORR, DICKHAUSER, B. 44, 2639; J. D. RIEDEL, D.R.P. 261588; C. 1918 II, 324; *Frdl.* 11, 989). Aus Methylal und  $C_6H_5 \cdot MgI$  beim Erhitzen auf 120—130° (SPÄTH, M. 35, 330). —  $K_{p_{750}}$ : 170—171° (ZONEW, *Ж.* 48, 572; C. 1923 I, 1497). Viscosität bei 45°: 0,01028 g/cmsec (THOLE, *Soc.* 97, 2601). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: GIBBS, PRATT, C. 1918 II, 1045. — Bei Einw. von  $SnCl_4$  auf Methylbenzyläther in Benzol entstehen Diphenylmethan und 1.4-Dibenzyl-benzol (Z.). Methylbenzyläther gibt mit  $C_6H_5 \cdot MgBr$  bei 170—180° Diphenylmethan (SPÄTH, M. 35, 329). —  $2C_6H_5O + SnCl_4$ . Krystalle. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol (Z.). Zersetzt sich spontan unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs  $(C_7H_8)_x$  (s. u. bei Isoamylbenzyläther) (Z.).

**Äthylbenzyläther**  $C_6H_5O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 431). B. Man kocht Benzylchlorid mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung und destilliert das Reaktionsprodukt über Kupfer (ZONEW, *Ж.* 48, 560; C. 1923 I, 1497). Geschwindigkeit der Bildung aus Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylat-Lösung bei 30°: FRANZEN, *J. pr.* [2] 97, 82. Geschwindigkeit der Bildung aus Alkohol und Benzylchlorid bzw. Benzylbromid in absol. Alkohol, verd. Alkohol und Aceton: v. HALBAN, GAST, *Ph. Ch.* 91, 595. Äthylbenzyläther entsteht bei der Reduktion von Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid mit Natrium und siedendem Alkohol (EMDE, *Ar.* 249, 108). Bei längerem Kochen von Methyltribenzylammoniumjodid oder Methylallyldibenzylammoniumjodid mit Natriumamalgam und verd. Alkohol (E., SCHELLBACH, *Ar.* 249, 115, 116). —  $K_{p_{10}}$ : 78°;  $K_{p_{750}}$ : 184,7—185,2° (Z.);  $K_p$ : 186° (TSCHELINZEW, PAWLOW, *Ж.* 45, 295; C. 1913 I, 1962).  $D_4^{20}$ : 0,9490 (TSCH., P.);  $D_4^{25}$ : 0,9495 (DOBROSSERDOW, *Ж.* 43, 119; C. 1911 I, 954).  $n_D^{20}$ : 1,4955 (TSCH., P.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: STRASSER, C. 1915 I, 1159; der Flüssigkeit: BALY, TRYHORN, *Soc.* 107, 1063. Dielektr.-Konst. bei 19,75°: 3,87 ( $\lambda = 60$  cm) (D.). Zustandsdiagramm des ternären Systems mit Wasser und Alkohol bei 0°: BONNER, *J. phys. Chem.* 14, 755. — Äthylbenzyläther gibt mit Benzol in Gegenwart von  $AlCl_3$  Diphenylmethan, 1.2- und 1.4-Dibenzyl-benzol und den Kohlenwasserstoff  $C_{27}H_{24}$  (s. bei Benzylalkohol, S. 218) (HUSTON, FRIEDEMANN, *Am. Soc.* 38, 2532). Gibt beim Erhitzen mit  $CH_3 \cdot MgBr$  auf 160—180° Äthylbenzol und eine Flüssigkeit vom  $K_{p_{10}}$ : 150—160° (Dibenzyläther?) (SPÄTH, M. 35, 328). Bei der Einw. von Propylmagnesiumjodid in Benzol entstehen  $\alpha$ -Phenyl-butan und andere Produkte (TSCHELINZEW, PAWLOW, *Ж.* 45, 296; C. 1913 I, 1962). Wärmetönung beim Versetzen von 1 Mol Benzylalkohol mit  $\frac{1}{2}$  Mol bzw. 1 Mol Propylmagnesiumjodid in Benzol: TSCH., P.; TSCH., *Ж.* 46, 892; C. 1915 I, 886. Bei der Einw. von  $SnCl_4$  auf Äthylbenzyläther ohne Lösungsmittel entsteht die Verbindung  $2C_6H_5O + SnCl_4$  (s. u.); bei Einw. von  $SnCl_4$  auf Äthylbenzyläther in Benzol und nachfolgender Zersetzung mit Wasser entstehen Diphenylmethan, 1.3-Dibenzyl-benzol und 1.4-Dibenzyl-benzol; bei Einw. von  $SnCl_4$  auf Äthylbenzyläther in Toluol entstehen p-Benzyltoluol, ein bei 27 mm Druck zwischen 262° und 268° siedendes Gemisch von Dibenzyltoluolen und andere Produkte (ZONEW, *Ж.* 48, 560; C. 1923 I, 1497). —  $2C_6H_5O + SnCl_4$ . Unbeständige Krystalle (Z.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol. Kann nur unter Äthylbenzyläther längere Zeit aufbewahrt werden. Zersetzt sich an trockner Luft, wobei Benzylalkohol und die Verbindung  $(C_7H_8)_x$  (s. u. bei Isoamylbenzyläther) entstehen. Unter der Einw. von Benzol entsteht die Verbindung  $C_6H_5 \cdot C_2H_5 + SnCl_4$  (s. bei Äthylbenzol, *Ergw.* Bd. V, S. 176).

**Propylbenzyläther**  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 431). B. Aus  $C_6H_5 \cdot MgBr$ ,  $C_6H_5 \cdot MgBr$  und symm. Dichlordimethyläther in Äther (ZELTNER, TARASSOW, B. 43, 943). Aus Benzol und Chlormethylpropyläther in Gegenwart von  $AlCl_3$  unterhalb 0° (SOMMELET, C. r. 157, 1444). —  $K_{p_{750}}$ : 203,5—204,5° (korr.) (Z., T.).

**Isoamylbenzyläther**  $C_{15}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_5H_{11}$  (S. 431).  $K_{p_{15}}$ : 110,5—111,5°;  $K_{p_{750}}$ : 236° (ZONEW, *Ж.* 48, 575; C. 1923 I, 1497). — Beim Erwärmen von Isoamylbenzyläther mit  $SnCl_4$  in Benzol und nachfolgenden Zersetzen mit Wasser entstehen Isoamylalkohol, Diphenylmethan und 1.4-Dibenzyl-benzol. —  $2C_{15}H_{20}O + SnCl_4$ . Hygroskopisch. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol. Ist bei Zimmertemperatur beständig. Geht beim Erwärmen auf dem Wasserbad in die Verbindung  $(C_7H_8)_x$  (s. unten) über.

Verbindung  $(C_7H_8)_x$ . Die Identität der aus verschiedenen Ausgangsmaterialien gewonnenen Substanzen ist fraglich; vgl. a. die Verbindung  $(C_7H_8)_x$  aus Benzylchlorid und  $SnCl_4$  (*Ergw.* Bd. V, S. 151). Das in Benzol kryoskopisch bestimmte Mol.-Gew. der aus Äthylbenzyläther dargestellten Verbindung beträgt 2730—2820. — B. Bei spontaner Zersetzung der Additionsverbindungen von Methylbenzyläther und Äthylbenzyläther mit  $SnCl_4$  oder durch Erwärmen der Additionsverbindung von Isoamylbenzyläther mit  $SnCl_4$  auf dem Wasserbad (ZONEW, *Ж.* 48, 562; C. 1923 I, 1497). — F: 72—76°. Löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin.

**Phenylbenzyläther**  $C_{15}H_{15}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  (S. 432). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* 105, 592; der Lösung in Chloroform: P., Mc CLAND, *Soc.* 101, 1518. Thermische Analyse der binären Gemische mit Dibenzyl (Eutektikum bei 23,8° und 30%, Dibenzyl) und Benzylanilin: PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] 13, 211. — Phenylbenzyläther gibt beim Erhitzen mit  $C_2H_5 \cdot MgBr$  auf 170—190° Phenol und Propylbenzol (SPÄTH, *M.* 35, 329).

**[3-Nitro-phenyl]-benzyl-äther**  $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus dem Alkalisalz des 3-Nitro-phenols und Benzylchlorid (Höchstes Farbw., D.R.P. 141516; C. 1903 I, 1381; *Frdl.* 7, 463). — Gelbliche Blättchen. F: 64°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und in Benzol.

**Dibenzyläther**  $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2O$  (S. 434). B. Durch Erhitzen von Benzylalkohol mit Schwefel auf 180—190° (SZPERL, WIERUSZ-KOWALSKI, *C.* 1918 I, 909). Aus Bis-brommethyl-äther und Phenylmagnesiumbromid in Äther (ZELTNER, TARASSOW, *B.* 43, 943). — Kp<sub>760</sub>: 182—183° (Z., T.). — Gibt beim Erhitzen mit  $CH_3 \cdot MgI$  auf 160—170° Äthylbenzol und Benzylalkohol (SPÄTH, *M.* 35, 329). Wärmetönung beim Mischen mit 1 Mol  $C_6H_5 \cdot O \cdot MgI$ : TSCHERNINZEW, *ZK.* 46, 893; *C.* 1915 I, 886.

**Glycerin- $\alpha\alpha'$ -dimethyläther- $\beta$ -benzyläther**  $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH(CH_3 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . Kp<sub>760</sub>: 149—150°; D<sub>20</sub>: 1,023 (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 226454; C. 1910 II, 1256; *Frdl.* 10, 1169).

**Pentabromdiacetyl-monobenzyliacetal**  $C_{11}H_5O_5Br_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(OH)(CBr_2) \cdot CO \cdot CHBr_2$  oder  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(OH)(CHBr_2) \cdot CO \cdot CBr_2$ . B. Durch längeres Erwärmen von Hexabromdiacetyl mit Benzylalkohol auf 100° (JACKSON, ADAMS, *Am. Soc.* 37, 2533). — Prismen (aus Ligroin). F: 109—110° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in Petroläther und Wasser. Ist gegen Säuren beständig, gegen Alkalien ziemlich beständig.

**Ameisensäurebenzylester, Benzylformiat**  $C_7H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$  (S. 435). B. Man leitet ein Gemisch aus Ameisensäure und überschüssigem Benzylalkohol über  $TiO_2$  bei 150° oder über  $ThO_2$  bei 200—220° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 152, 1045; *M., Ch. Z.* 35, 508). — Benzylformiat entwickelt im ultravioletten Licht geringe Mengen CO und CO<sub>2</sub> (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* 153, 385).

**Essigsäurebenzylester, Benzylacetat**  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 435). B. Beim Leiten von Benzylalkohol und Essigsäure über  $TiO_2$  bei 280—290° (MAILHE, *Ch. Z.* 35, 508). Beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-benzylamin mit Acetanhydrid und wenig Natriumacetat im Rohr auf 200° (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] 15, 168). — D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0587 (DOBROSSERDOW, *ZK.* 43, 120; *C.* 1911 I, 954); D<sub>20</sub>: 1,033 (THOLE, *Soc.* 97, 2601). Viscosität bei 45°: 0,01399 g/cmsec (TH.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Flüssigkeit: GIBBS, PRATT, *C.* 1913 II, 1045. Dielektr.-Konst. bei 21,2°: 5,05 ( $\lambda = 60$  cm): D. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 19, 175; 38, 215. Zustandsdiagramm des ternären Systems mit Wasser und Alkohol bei 0°: BONNER, *J. phys. Chem.* 14, 754. Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: TH., *Soc.* 97, 2602. — Bei der Hydrierung in Gegenwart von sehr aktivem Nickel bei 180° entstehen Toluol und Essigsäure (SABATIER, MURAT, *C. r.* 156, 426). Kinetik der Verseifung durch KOH in methylalkoholischer, äthylalkoholischer und isoamylalkoholischer Lösung: ANDERSON, FIEBCE, *J. phys. Chem.* 23, 49. Verhalten eines Gemisches mit Benzophenon beim Belichten: PATERNO, *G.* 39 II, 218; P., CHIEFFI, *G.* 40 II, 331; P., FORLI-FORTI, *G.* 40 II, 332. Gleichgewicht des Systems  $C_6H_5 \cdot CO_2H + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \rightleftharpoons CH_3 \cdot CO_2H + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$  bei 210°: REID, *Am.* 45, 513. Benzylacetat setzt sich mit Äthylbenzolat bei 210—216° zu Benzylbenzoat und Äthylacetat um (R., *Am.* 45, 516). — Physiologische Wirkung: MACHET, *C.* 1919 III, 202.

**Bromessigsäurebenzylester, Benzylbromacetat**  $C_7H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$ . B. Aus Bromessigsäure und Benzylalkohol in Gegenwart von  $H_2SO_4$  bei 100° (CLARKE, *Soc.* 97, 428) oder in Gegenwart von HCl bei 0° (RÖTTINGER, WENZEL, *M.* 34, 1885). — Kp<sub>10</sub>: 144° (R., W.), 143° (CL.). Unlöslich in Wasser, mit organischen Flüssigkeiten mischbar (CL.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin in Alkohol: CL., *Soc.* 97, 426.

**Propionsäurebenzylester, Benzylpropionat**  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 436). B. Beim Leiten von Benzylalkohol und Propionsäure über  $TiO_2$  bei 280—290° (MAILHE, *Ch. Z.* 35, 508). — Kp: 222°.

**Isovaleriansäurebenzylester, Benzylisovalerianat**  $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 436). B. Durch Überleiten der Dämpfe von Isovaleriansäure und Benzylalkohol über  $TiO_2$  bei 280—300° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 152, 497; *M., Ch. Z.* 35, 508). — Kp: 245°.

**n-Caprönsäurebenzylester, Benzylcapronat**  $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Leiten von Benzylalkohol und Caprönsäure über  $TiO_2$  bei 280—290° (MAILHE, *Ch. Z.* 35, 508). — Kp: 270°.

**Stearinsäurebenzylester, Benzylstearat**  $C_{28}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ . B. Beim Hydrieren von Ölsäurebenzylester in Gegenwart von Nickel bei 180—200° (ELLIS, RABINOVITZ, *C.* 1918 I, 611). — F: 28°.

**Ölsäurebenzylester, Benzylöleat**  $C_{25}H_{46}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Ölsäure in Gegenwart einer geringen Menge konz. Schwefelsäure (ELLIS, RABINOVITZ, *C.* 1918 I, 611).

**Oxalsäuredibenzylester, Dibenzylloxalat**  $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (S. 436). B. Man läßt 1 Mol Oxalylchlorid langsam in 2 Mol Benzylalkohol eintropfen (ADAMS, WEEKS, *Am. Soc.* 38, 2517).

**Kohlensäurebenzylester-ureid, Allophansäurebenzylester**  $C_8H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 437). F: 121°<sup>1)</sup> (BÉHAL, *Bl.* [4] 25, 479). Bei 17° lösen 100 cm<sup>3</sup> Alkohol 0,22 g, 100 cm<sup>3</sup> Äther 0,05 g.

**Kohlensäurebenzylester-hydroxylamid**  $C_8H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ . B. Aus Chlorameisensäurebenzylester, Hydroxylaminhydrochlorid und  $K_2CO_3$  (JONES, OXSPER, *Am. Soc.* 36, 2222). — Schuppen (aus Chloroform und Ligroin). F: 65°. Unlöslich in Äther, Alkohol, Chloroform und kaltem Ligroin, schwer löslich in Wasser.

**Dithiokohlensäure-O-benzylester, Benzylxanthogensäure**  $C_8H_8OS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot SH$  (S. 438). B. Man erhält die freie Säure, wenn man Kaliumbenzylxanthogenat in Eiswasser mit Salzsäure und Ligroin schüttelt (v. HALBAN, HECHT, *Z. El. Ch.* 24, 76). — Blättchen (aus Ligroin). F: 29° (v. HA., HE.). Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen: v. HA., HE. — Geschwindigkeit der Zersetzung in Ligroin, Methanol, Äther, Aceton, Eisessig,  $CS_2$  und Benzol: v. HA., HE. —  $NaC_6H_5OS_2$ . Scheint in wäßr. Lösung allmählich zu zerfallen (RAGG, *Ch. Z.* 34, 84). — Cuprosalz. Zerfällt oberhalb 60° (R.).

**O-Benzyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-benzylxanthogen**  $C_{16}H_{14}O_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot]$ . B. Aus benzylxanthogensaurem Natrium und  $CuSO_4$  (RAGG, *Ch. Z.* 34, 84). — Gelbes Öl. D: 1,218. Schwer löslich in 95%igem Alkohol, leicht in Äther,  $CS_2$  und  $CCl_4$ .

**Benzyl oxyessigsäure-äthylester, Benzylätherglykolsäure-äthylester**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 433). B. Beim Erhitzen von Diazoessigester mit Benzylalkohol bei Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 171). —  $K_p$ : 149—151°;  $K_b$ : 285—287°.

**d-Weinsäure-dibenzylester, Dibenzyl-d-tartrat**  $C_{18}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Kochen von d-Weinsäure mit Benzylalkohol (PATTERSON, *Soc.* 103, 176; vgl. a. MEDINGER, *J. pr.* [2] 86, 357). — Fettartige Krystallmasse. F: ca. 50°;  $K_p$ : 250—270°;  $D^{20}_D$ : 1,2036;  $D^{25}_D$ : 1,1808;  $D^{30}_D$ : 1,1322;  $D^{37}_D$ : 1,1184; spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{20}$  zwischen 15° (+19,26°) und 170,8° (+21,49°) P.

**Acetessigsäurebenzylester**  $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (vgl. S. 438). Eine als Acetessigsäurebenzylester angesehene Verbindung ( $K_{p_{12}}$ : 97°) wurde von RÖTTINGER, WENZEL (*M.* 34, 1889) in geringer Menge aus der Magnesiumverbindung des Bromessigsäurebenzylesters und Methylacetat erhalten.

**Schwefigsäuredibenzylester, Dibenzylsulfat**  $C_{16}H_{14}O_4S = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O)_2SO$ . B. Aus Benzylalkohol und Thionylchlorid in  $CS_2$  in Gegenwart von Pyridin (M. M. RICHTER, *B.* 49, 2342). — Flüssigkeit.  $K_{p_{12}}$ : 193—199° (Zers.).

**Thioschwefelsäure-S-benzylester, Benzylthioschwefelsäure**  $C_7H_8O_3S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$  (S. 439) s. S. 230.

**Phosphorsäuremonobenzylester, Monobenzylphosphat**  $C_8H_{10}O_4P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(OH)_2$ . B. Neben anderen Produkten aus Metaphosphorsäureäthylester und Benzylalkohol in siedendem Chloroform (LANGHELD, *B.* 44, 2083). —  $BaC_6H_5O_4P + 2H_2O$ .

**Phosphorsäure-äthylester-benzylester, Äthylbenzylphosphat**  $C_8H_{12}O_4P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Metaphosphorsäureäthylester und Benzylalkohol in siedendem Chloroform (LANGHELD, *B.* 44, 2083; D. R. P. 248956; *C.* 1913 II, 299; *Frdl.* 11, 1146). — Dickes Öl. Löslich in Wasser. —  $Ba(C_6H_5O_4P)_2$ . Unlöslich in Alkohol, leicht in Wasser.

**Phosphorsäure-diäthylester-benzylester, Diäthylbenzylphosphat**  $C_{11}H_{14}O_4P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Entsteht neben anderen Produkten bei 4-tägiger Einw. von Metaphosphorsäureäthylester auf Benzylalkohol bei Zimmertemperatur (LANGHELD, OPPMANN, MEYER, *B.* 45, 3758). —  $K_{p_{12}}$ : 150°.

**Unterphosphorsäuredibenzylester, Dibenzylsubphosphat**  $C_{16}H_{14}O_3P = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2PO_2$ . B. Aus Benzyljodid und Silbersubphosphat in Äther (ROSENHEIM, PINSKER,

<sup>1)</sup> Vgl. die abweichende Angabe im *Hptw.*

B. 43, 2009). — Gelbliches, nicht destillierbares Öl, das im Äther- $CO_2$ -Gemisch zu einer kristallinen Masse erstarrt.

O-Benzyl-hydroxylamin,  $\alpha$ -Benzyl-hydroxylamin  $C_7H_7ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NH_2$  (S. 440). B. Bei der Hydrolyse von O-Benzyl-benzophenonoxim mit alkoh. Salzsäure (ALESSANDRI, R. A. L. [5] 23 II, 217). — Das salzsaure Salz gibt beim Überleiten von Phosgen bei 180° eine Verbindung  $C_6H_5O_2NCl_2$  ( $Kp_{45}$ : 97,5—100°) (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* 39, 659).

Kohlensäure-äthylester-[O-Benzyl-hydroxylamid], N-Benzyl-oxy-urethan  $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 443). Reaktion mit  $PCl_5$ : JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* 39, 654.

[4-Jod-phenylsulfon]-acetamidoxim-benzyläther  $C_{14}H_{11}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot N : C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4I$ . B. Aus [4-Jod-phenylsulfon]-acetamidoxim und Benzylchlorid in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (TRÖGER, LINDNER, *J. pr.* [2] 78, 9). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

#### Substitutionsprodukte des Benzylalkohols.

2-Fluor-benzylalkohol, o-Fluor-benzylalkohol  $C_7H_7OF = C_6H_4F \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Entsteht neben o-Fluor-benzaldehyd und o-Fluor-benzoesäure, wenn man o-Fluor-toluol mit  $PCl_5$  im Chlorstrom behandelt und das Reaktionsprodukt mit Wasser und  $CaCO_3$  auf 130° erhitzt (RINKES, *C.* 1919 I, 820).

2-Chlor-benzylalkohol, o-Chlor-benzylalkohol  $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 444). B. Entsteht neben anderen Produkten, wenn man o-Chlor-benzylbromid 6—7 Stdn. mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge kocht (LEONARD, *Soc.* 109, 571). Durch elektrolytische Reduktion von o-Chlor-benzaldehyd in fast neutraler Lösung (LAW, *Soc.* 99, 1116). — F: 70—71° (LE.), 74° (LAW).

Äthyl-[2-chlor-benzyl]-äther  $C_9H_{11}OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 444). B. Entsteht neben anderen Produkten, wenn man o-Chlor-benzylbromid 6—7 Stdn. mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge kocht (LEONARD, *Soc.* 109, 571). —  $Kp_{761}$ : 216°;  $Kp_8$ : 103°.

Bis-[2-chlor-benzyl]-äther  $C_{14}H_{13}OCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2O$ . B. Entsteht neben anderen Produkten, wenn man o-Chlor-benzylbromid 6—7 Stdn. mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge kocht (LEONARD, *Soc.* 109, 571). — Prismen (aus Alkohol). F: 48—49°.

4-Chlor-benzylalkohol, p-Chlor-benzylalkohol  $C_7H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 444). B. Entsteht neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von p-Chlor-benzaldehyd an einer Kupfer-Kathode in saurer Lösung oder besser an einer Blei-Kathode in alkal. Lösung (LAW, *Soc.* 99, 1114). — Prismen (aus Benzol). F: 75°.

Äthyl-[4-chlor-benzyl]-äther  $C_9H_{11}OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 444). Liefert mit Benzol und  $P_2O_5$  4-Chlor-diphenylmethan (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 82, 539).

Äthyl-[4-brom-benzyl]-äther  $C_9H_{11}OBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 446). B. Beim Eindunsten der Lösung von p-Brom-benzylbromid in Alkohol (RINDELL, *Öf. F.* 19, 53).

2-Nitroso-benzylalkohol, o-Nitroso-benzylalkohol  $C_7H_7O_2N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 447). B. (Aus o-Nitro-toluol durch Erhitzen mit Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 194811; C. 1908 I, 1345); vgl. dagegen SCHOLL, *M.* 34, 1016 Anm. 2).

2-Nitro-benzylalkohol, o-Nitro-benzylalkohol  $C_7H_7O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 447). Bei der Belichtung in äther. Lösung durch Sonnenlicht entstehen in geringer Menge o-Nitroso-benzaldehyd, o-Nitro-benzaldehyd, Anthranil und saure Produkte (BAMBERGER, *B.* 51, 609). Bei der Reduktion mit Zinkstaub in 50%iger Essigsäure unter anfänglicher Kühlung entsteht o-Azoxy-benzylalkohol und eine geringe Menge o-Azo-benzylalkohol (HELLER, *B.* 43, 1915). Liefert beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) o-Nitro-benzylbromid (NORRIS, WATT, THOMAS, *Am. Soc.* 38, 1077).

Thioschwefelsäure-S-[2-nitro-benzylester], [2-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure  $C_7H_7O_2NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$  (S. 449) s. S. 231.

Selenoschwefelsäure-Se-[2-nitro-benzylester], [2-Nitro-benzyl]-selenoschwefelsäure  $C_7H_7O_2NSe = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot SO_3H$  (S. 449) s. S. 233.

3-Nitro-benzylalkohol, m-Nitro-benzylalkohol  $C_7H_7O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 449). Bei der Darstellung aus m-Nitro-benzaldehyd und Kalilauge nach BECKER (*B.* 15, 2090) steigt die Ausbeute auf 92% der Theorie, wenn man die alkal. Reaktions-Lösung vor der Extraktion mit Äther mit  $CO_2$  sättigt (THORP, WILDMAN, *Am. Soc.* 37, 373). —  $D_{20}^{25}$ : 1,296; Dielektr.-Konst. bei 20,5°: 21,95 ( $\lambda = 60$  cm) (DOBBOSSKEDOW, *zk.* 43, 117; C. 1911 I, 954). — Liefert beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) m-Nitro-benzylbromid (NORRIS, WATT, THOMAS, *Am. Soc.* 38, 1077).

4-Nitro-benzylalkohol, p-Nitro-benzylalkohol  $C_7H_7O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 450). Beim Kochen mit alkoh.  $Na_2S_3$ -Lösung entsteht p-Amino-benzaldehyd (BLANKSMA,



C. 1910 I, 260). Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) p-Nitro-benzylbromid (NORRIS, WATT, THOMAS, *Am. Soc.* 38, 1077).

Phenyl-[4-nitro-benzyl]-äther  $C_{13}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  (S. 450). B. Aus Phenol und p-Nitro-benzylbromid in alkoh. Alkalilauge (REID, *Am. Soc.* 39, 306). — F: 91°.

o-Tolyl-[4-nitro-benzyl]-äther  $C_{14}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus o-Kresol und p-Nitro-benzylbromid in alkoh. Alkalilauge (REID, *Am. Soc.* 39, 306). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89,7°.

m-Tolyl-[4-nitro-benzyl]-äther  $C_{14}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus m-Kresol und p-Nitro-benzylbromid in alkoh. Alkalilauge (REID, *Am. Soc.* 39, 307). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 51°.

p-Tolyl-[4-nitro-benzyl]-äther  $C_{14}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (S. 451). B. Aus p-Kresol und p-Nitro-benzylbromid in alkoh. Alkalilauge (REID, *Am. Soc.* 39, 307). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 88°.

Ameisensäure-[4-nitro-benzylester], [4-Nitro-benzyl]-formiat  $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$ . B. Aus p-Nitro-benzylbromid und Kaliumformiat in siedendem verdünntem Alkohol (REID, *Am. Soc.* 39, 130). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 31°.

Essigsäure-[4-nitro-benzylester], [4-Nitro-benzyl]-acetat  $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 451). B. Aus Kaliumacetat und p-Nitro-benzylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (REID, *Am. Soc.* 39, 130). — F: 78°.

Bromessigsäure-[4-nitro-benzylester], [4-Nitro-benzyl]-bromacetat  $C_9H_9O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$ . B. Aus bromessigsäurem Natrium und p-Nitro-benzylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1730). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88—89° (anscheinend Zersetzung).

Propionsäure-[4-nitro-benzylester], [4-Nitro-benzyl]-propionat  $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 33° (REID, *Am. Soc.* 39, 130).

Buttersäure-[4-nitro-benzylester], [4-Nitro-benzyl]-butyrat  $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 35° (REID, *Am. Soc.* 39, 130).

Palmitinsäure-[4-nitro-benzylester], [4-Nitro-benzyl]-palmitat  $C_{22}H_{37}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 42—42,5° (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1733).

Oxalsäure-bis-[4-nitro-benzylester], Bis-[4-nitro-benzyl]-oxalat  $C_{16}H_{13}O_8N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO]_2$ . Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 204°. Löslich in 6000 Tln. siedendem 95%igem Alkohol (REID, *Am. Soc.* 39, 130).

Malonsäure-bis-[4-nitro-benzylester], Bis-[4-nitro-benzyl]-malonat  $C_{17}H_{15}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO)_2 \cdot CH_2$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85,5°. Schwer löslich in siedendem Alkohol (REID, *Am. Soc.* 39, 131).

Bernsteinsäure-bis-[4-nitro-benzylester], Bis-[4-nitro-benzyl]-succinat  $C_{18}H_{17}O_8N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2]_2$  (S. 452). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 88,4° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 707).

Brombernsteinsäure-bis-[4-nitro-benzylester]  $C_{19}H_{15}O_8N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 147,1° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 707).

Dibrombernsteinsäure-bis-[4-nitro-benzylester]  $C_{19}H_{15}O_8N_2Br_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr]_2$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 177,5—178° (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1733, 1748).

Äthylmalonsäure-bis-[4-nitro-benzylester]  $C_{19}H_{19}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO)_2 \cdot CH \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 75,2°. Fast unlöslich in kaltem 63%igem Alkohol (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 705).

Dimethylmalonsäure-bis-[4-nitro-benzylester]  $C_{19}H_{19}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO)_2 \cdot C(CH_3)_2$ . Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 83,6° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 705).

Methyläthylmalonsäure-bis-[4-nitro-benzylester]  $C_{20}H_{21}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 66° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 706). Fast unlöslich in kaltem 63%igem Alkohol.

Isopropylmalonsäure-bis-[4-nitro-benzylester]  $C_{20}H_{21}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO)_2 \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 81,4° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 706).



**Diäthylmalonsäure-bis-[4-nitro-benzylester]**  $C_{21}H_{23}O_6N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO)_2C_2H_5$ . Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 91,2° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 706).

**Dipropylmalonsäure-bis-[4-nitro-benzylester]**  $C_{23}H_{25}O_6N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO)_2C_3H_7$ . Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 118,5° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 706).

**Sebacinsäure-bis-[4-nitro-benzylester]**  $C_{24}H_{38}O_6N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ]_2$ . Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 72,6° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 708).

**Fumarsäure-bis-[4-nitro-benzylester], Bis-[4-nitro-benzyl]-fumarat**  $C_{18}H_{14}O_6N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH = ]_2$ . Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 150,8° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 708).

**Chlorfumarsäure-bis-[4-nitro-benzylester]**  $C_{18}H_{13}O_6N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CCl \cdot CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Krystalle (aus 76%igem Alkohol). F: 138,5° (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1733).

**Maleinsäure-bis-[4-nitro-benzylester], Bis-[4-nitro-benzyl]-maleinat**  $C_{18}H_{14}O_6N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH = ]_2$ . Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 89,3° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 708).

**Allylmalonsäure-bis-[4-nitro-benzylester]**  $C_{20}H_{21}O_6N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 46,1° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 708).

**$\alpha$ -Oxy-isobuttersäure-[4-nitro-benzylester]**  $C_{11}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 80,5° (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1732).

**Äpfelsäure-mono-[4-nitro-benzylester]**  $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 87,2° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 708).

**Äpfelsäure-bis-[4-nitro-benzylester]**  $C_{18}H_{16}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 124,6° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 708).

**d-Weinsäure-bis-[4-nitro-benzylester], Bis-[4-nitro-benzyl]-d-tartrat**  $C_{18}H_{16}O_{10}N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) - ]_2$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 163° (REID, *Am. Soc.* 39, 131; vgl. a. LYMAN, R., *Am. Soc.* 39, 708).

**dl-Weinsäure-bis-[4-nitro-benzylester], Bis-[4-nitro-benzyl]-dl-tartrat**  $C_{18}H_{16}O_{10}N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) - ]_2$ . Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 148° (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 709).

**Citronensäure-tris-[4-nitro-benzylester]**  $C_{27}H_{23}O_{12}N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)C(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . F: 102°. Löslich in 300 Teilen siedendem 63%igem Alkohol (REID, *Am. Soc.* 39, 131).

**Schleimsäure-bis-[4-nitro-benzylester]**  $C_{20}H_{20}O_{12}N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) - ]_2$ . Krystalle (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 310°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1734).

**Lävulinsäure-[4-nitro-benzylester]**  $C_{12}H_{12}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 60,5–61° (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1731).

**2.6-Dinitro-benzylalkohol**  $C_7H_7O_2N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim Kochen von 2.6-Dinitro-benzylbromid mit Wasser (REICH, WETTER, WIDMER, *B.* 45, 3058). — Bräunliche Platten (aus Äther). F: 94°.

**2.4.6-Trinitro-benzylalkohol**  $C_7H_5O_3N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim Kochen von 2.4.6-Trinitro-benzylbromid mit Wasser (REICH, WETTER, WIDMER, *B.* 45, 3058). — Braune Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, ziemlich in heißem Wasser, schwer in Chloroform und  $CS_2$ , unlöslich in Ligroin.

#### Schwefelanalogen des Benzylalkohols und seine Derivate.

**$\omega$ -Mercapto-toluol, Benzylmercaptan**  $C_7H_9S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$  (*S.* 453). B. Entsteht neben wenig Dibenzylsulfid(?) beim Leiten eines Gemisches aus Benzylalkohol und  $H_2S$  über  $ThO_2$  bei 300–380° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 150, 1219). Das Quecksilbersalz des Benzylmercaptans entsteht bei der Einw. von  $Hg(CN)_2$  auf benzylothioschwefelsaures Natrium in konzentrierter wäßriger Lösung auf dem Wasserbad (GUTMANN, *B.* 49, 954). — Wird durch Wasserstoffperoxyd in Eisessig stufenweise zu Dibenzyldisulfid, Dibenzyl-

disulfoxyd und Benzylsulfonsäure oxydiert (SMYTHE, Soc. 101, 2081). Bei längerer gleichzeitiger Einw. von  $\text{SO}_2$  und  $\text{HCl}$  auf Benzylmercaptan in Eisessig entstehen Dibenzylsulfid und Dibenzyltrisulfid in ungefähr gleicher Menge (SMYTHE, FORSTER, Soc. 97, 1195). Bei Einw. von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{CCl}_4$  entsteht Dibenzyltetrasulfid (SM., F.). Benzylmercaptan gibt mit Dibenzyldisulfoxyd in Eisessig, der mit  $\text{HCl}$  gesättigt wurde, Dibenzyldisulfid (SM., F.). —  $\text{Hg}(\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F:  $121-121,5^\circ$  (korr.) (G.).

**Methylbenzylsulfon**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (S. 453). B. Aus  $\beta, \beta$ -Bisbenzylsulfon-propan und  $\text{CH}_3\text{I}$  in alkoh. Natronlauge (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHKE-WITZKI, A. 394, 347). — F:  $127^\circ$ .

**Methyl - isopropyl - benzyl - sulfoniumchlorid**  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ClS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}(\text{Cl})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (S. 454). —  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{S} \cdot \text{Cl} + 6\text{HgCl}_2$ . F:  $220^\circ$  (Zers.) (STRÖMHOLM, Öf. Sv. 1896, 455).

**Phenylbenzylsulfid**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (S. 454). B. Aus Kaliumthiophenolat und Benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (PUMMERER, B. 43, 1406). — F:  $44,5^\circ$ .

**[4-Nitro-phenyl]-benzyl-sulfid**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  (S. 454). Bei der Einw. von Brom entsteht 4,4'-Dinitro-diphenyldisulfid (FROMM, A. 396, 88).

**[2,4-Dinitro-phenyl]-benzyl-sulfid**  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$  (S. 454). B. Aus 2,4,2',4'-Tetranitro-diphenyldisulfid und Benzylchlorid in siedender alkoholischer Kalilauge (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 335).

x - Brom - [2,4-dinitro-phenyl]-benzyl-sulfid  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{BrS} = \text{C}_7\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$  oder  $\text{C}_7\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{NO}_2)_2$ . B. Aus [2,4-Dinitro-phenyl]-benzyl-sulfid und Brom in Chloroform (FROMM, A. 396, 89). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F:  $104^\circ$ .

**Phenylbenzylsulfoxyd**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{OS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus Phenylbenzylsulfid und 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig oder beim Einleiten nitroser Gase in eine alkoh. Phenylbenzylsulfid-Lösung (PUMMERER, B. 43, 1406). — Platten (aus Alkohol). F:  $125,5^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Aceton, schwer in Äther, etwas löslich in siedendem Wasser und heißen Mineralsäuren. — Zersetzt sich im  $\text{CO}_2$ -Strom bei  $225^\circ$  unter Bildung von Thiophenol. Gibt mit alkoh. Salzsäure Benzylchlorid und wenig Benzaldehyd.

**[2,4-Dinitro-phenyl]-benzyl-sulfoxyd**  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ . B. Entsteht bei Oxydation von [2,4-Dinitro-phenyl]-benzyl-sulfid mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 336). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei  $144^\circ$  und verpufft dann.

**[2,4-Dinitro-phenyl]-benzyl-sulfon**  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ . B. Entsteht bei Oxydation von [2,4-Dinitro-phenyl]-benzyl-sulfid mit überschüssigem  $\text{CrO}_3$  in warmem Eisessig (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 336). — Blättchen (aus Essigsäure). F:  $177^\circ$ .

**p-Tolyl-benzyl-sulfid**  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus p-Tolylmercaptan und Benzylchlorid (FROMM, A. 396, 97). — Blättchen. F:  $44^\circ$ .

**p-Tolyl-benzyl-sulfoxyd**  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{OS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus p-Tolyl-benzyl-sulfid und 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (FROMM, A. 396, 97). Durch Oxydation von p-Tolyl-benzyl-sulfid mit Salpetersäure (Fr.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $136-137^\circ$ . — p-Tolyl-benzyl-sulfiddichlorid  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}(\text{Cl})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus p-Tolyl-benzyl-sulfid und Chlor in Petroläther (Fr.). Unbeständig. — p-Tolyl-benzyl-sulfiddibromid  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}(\text{Br})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus p-Tolyl-benzyl-sulfid und der berechneten Menge Brom in Petroläther (Fr.). Aus p-Tolyl-benzyl-sulfoxyd und  $\text{HBr}$  in Chloroform (Fr.). Rot. Unbeständig (Fr.). — p-Tolyl-benzyl-sulfiddijodid  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{I}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SI}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus äquimolekularen Mengen p-Tolyl-benzyl-sulfid und Jod in Petroläther oder heißem Eisessig (Fr.). Aus p-Tolyl-benzyl-sulfoxyd und  $\text{HI}$  in Chloroform (Fr.). Dunkelblaue Tafeln. F:  $72^\circ$ . Zerfällt beim Aufbewahren im Exsiccator in p-Tolyl-benzyl-sulfid und Jod.

**Dibenzylsulfid**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S} = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}$  (S. 455). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, JONES, TASKER, Soc. 97, 2296. — Dibenzylsulfid gibt in Eisessig-Lösung bei Einw. von Luftsauerstoff im Sonnenlicht Dibenzylsulfoxyd (HINSBERG, B. 45, 2339). Bei der elektrolytischen Oxydation von Dibenzylsulfid in einer Lösung von konz. Salzsäure in Eisessig entsteht in der Kälte Dibenzylsulfoxyd, in der Wärme Dibenzyldisulfoxyd; beim Arbeiten in einer Lösung von konz. Schwefelsäure in Eisessig entsteht saures Tribenzylsulfoniumsulfat (FRIETER, SJÖSTEDT, B. 43, 3422). (Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig entsteht Dibenzylsulfoxyd (HINSBERG, B. 41, 2838)); bei Anwendung eines Überschusses an Wasserstoffperoxyd entsteht Dibenzylsulfon (SMYTHE, Soc. 101, 2079). Gibt mit Brom in Chloroform bei Eiskühlung Dibenzylsulfiddibromid (FROMM, RAIZISS,

A. 374, 104). Bei Einw. von Benzylalkohol und konz. Schwefelsäure in Eisessig entsteht saures Tribenzylsulfoniumsulfat (F., S., B. 43, 3429). —  $C_{14}H_{14}S + FeCl_3$ . Citronengelbe Krystalle (aus absol. Alkohol oder Chloroform). F: 94° (FORSTER, COOPER, YARROW, Soc. 111, 811). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. Wird an feuchter Luft schnell braun. Wird von Wasser in die Komponenten zerlegt. Liefert mit Benzylchlorid in Chloroform Tribenzylsulfoniumchloridferrichlorid.

S. 456, Z. 26 v. o. statt „ $C_{14}H_{14}S$ “ lies „ $2C_{14}H_{14}S$ “.

S. 456, Z. 28 v. o. statt „ $2C_{14}H_{14}S + Pt(O \cdot NO)_2$ “ lies „ $2C_{14}H_{14}S + Pt(O \cdot NO)_4$ “.

Dibenzylsulfoxyd  $C_{14}H_{14}OS = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2SO$  (S. 456). B. Aus Thionylchlorid oder Diäthylsulfid und Benzylmagnesiumbromid in Äther (STRECKER, B. 43, 1135, 1136). Man belichtet eine Lösung von Dibenzylsulfid in Eisessig bei Gegenwart von Luftsauerstoff mit Sonnenlicht (HINSBERG, B. 45, 2339). Entsteht durch elektrolytische Oxydation einer Lösung von Dibenzylsulfid in Eisessig unter Zusatz von konz. Salzsäure bei 25° (FICHTER, SJÖSTEDT, B. 43, 3425). Man behandelt Dibenzylsulfid in Lösung mit Chlor, Brom oder Jod und zersetzt das entstandene Dihalogenid mit Wasser oder, im Falle des Dijodids, mit Silberacetat und Essigsäure (FROMM, RAIZISS, A. 374, 92, 104; Fr., A. 396, 90, 92). Die Bildung von Dibenzylsulfoxyd aus Dibenzyldisulfoxyd und Benzylchlorid in alkal. Lösung (FROMM, DE SEIXAS PALMA, B. 39, 3317) ist nicht mit Sicherheit erwiesen (Fr., B. 41, 3410; vgl. a. SMYTHE, Soc. 105, 558). — Ist, entgegen der Angabe von MÄCKER (A. 186, 90), in kaltem Äther und Alkohol schwer löslich (STR.). — Bei elektrolytischer Oxydation in einem Eisessig-Salzsäure-Gemisch bei 90—95° entsteht Dibenzyldisulfoxyd (F., S., B. 43, 3427). Wird von Wasserstoffperoxyd in Eisessig zu Dibenzylsulfon oxydiert (SMYTHE, Soc. 101, 2080). — Dibenzylsulfidoxychlorid  $C_{14}H_{14}OClS = (C_6H_5)_2S \cdot Cl \cdot OH$ . B. Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Dibenzylsulfoxyd in Benzol (FROMM, A. 396, 93; vgl. a. HERRMANN, B. 39, 3815). Krystalle. F: 90°. Verwandelt sich an der Luft oder mit Wasser in Dibenzylsulfoxyd. — Dibenzylsulfiddichlorid  $C_{14}H_{14}Cl_2S = (C_6H_5)_2S \cdot Cl_2$ . B. Aus Dibenzylsulfid und Chlor in eiskaltem Petroläther (Fr., A. 396, 90). Sehr unbeständig. — Dibenzylsulfiddibromid  $C_{14}H_{14}Br_2S = (C_6H_5)_2S \cdot Br_2$ . B. Aus Dibenzylsulfid und Brom in Petroläther bei Eiskühlung (FROMM, RAIZISS, A. 374, 104; Fr., A. 396, 91). Aus Dibenzylsulfoxyd und HBr in Chloroform (Fr., R.; Fr., A. 396, 94). Gelbrote Krystalle. F: 55°. — Dibenzylsulfiddijodid  $C_{14}H_{14}I_2S = (C_6H_5)_2S \cdot I_2$ . B. Aus Dibenzylsulfid und Jod in heißem Eisessig (Fr., A. 396, 92). Aus Dibenzylsulfoxyd und HI in eiskaltem Chloroform (Fr., A. 396, 94). Weinrote Tafeln (aus Petroläther). F: 64—65°. Ziemlich beständig. Ist nach einjährigem Aufbewahren kaum zersetzt. Bei Einw. von verd. Natronlauge entsteht Dibenzylsulfid. Mit Silberacetat und Essigsäure entsteht Dibenzylsulfoxyd.

Dibenzylsulfon  $C_{14}H_{14}O_2S = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2SO_2$  (S. 456). B. Durch Oxydation von Dibenzylsulfid oder Dibenzylsulfoxyd mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (SMYTHE, Soc. 101, 2079, 2080). — F: 151°.

Tribenzylsulfoniumhydroxyd  $C_{21}H_{22}OS = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3S \cdot OH$  (S. 457). B. Das saure Sulfat entsteht bei der elektrolytischen Oxydation von Dibenzylsulfid in Eisessig bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 18° (FICHTER, SJÖSTEDT, B. 43, 3427) oder beim Erwärmen von Dibenzylsulfid mit Benzylalkohol und konz. Schwefelsäure in Eisessig auf 70° (Fr., S., B. 43, 3429). Das Salz  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3S \cdot Cl + FeCl_3$  entsteht bei Einw. von Benzylchlorid auf die Verbindung  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3S + FeCl_3$  in Chloroform (FORSTER, COOPER, YARROW, Soc. 111, 812). Entsprechend entsteht das Salz  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3S \cdot CN + FeCl_3$  aus Dibenzylsulfid, Benzylcyanid und  $FeCl_3$  in Äther oder aus der Verbindung  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3S + FeCl_3$  und Benzylcyanid in Äther (Fo., C., Y.). — Chlorid. Wurde nicht rein erhalten. Viskoses Öl (Fo., C., Y.). Schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser leicht in Dibenzylsulfid und Benzylchlorid. —  $C_{21}H_{22}S \cdot O \cdot SO_3H$ . Würfelähnliche Krystalle (aus 2%iger Schwefelsäure oder aus Alkohol). Schmilzt zwischen 170° und 175° (Zers.) (Fr., S.). Leicht löslich in Eisessig. Liefert beim Kochen mit Wasser Dibenzylsulfid und Benzylalkohol, beim Kochen mit verd. Salzsäure Dibenzylsulfid und Benzylchlorid. —  $C_{21}H_{22}S \cdot CN$ . Prismen. F: 41° (Fo., C., Y.). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Bei Einw. von Wasser entstehen Dibenzylsulfid und Benzylcyanid. —  $C_{21}H_{22}S \cdot Cl + FeCl_3$ . Gelbe Nadeln. F: 98,5° (Fo., C., Y.). Gibt in Lösung mit  $NH_3$  eine Verbindung vom Schmelzpunkt 80—85° (braun, amorph, unlöslich; unbeständig gegen Wasser). Mit Anilin entsteht in Chloroform eine in gelbgrünen Tafeln kristallisierende Verbindung. —  $C_{21}H_{22}S \cdot CN + FeCl_3$ . Citronengelbe Krystalle. F: 76° (Fo., C., Y.). Löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. —  $2C_{21}H_{22}S \cdot CN + PtCl_4$ . Rote Krystalle. F: 162° (Fo., C., Y.). Schwer löslich.

$\alpha,\beta$ -Bis-benzylmercapto-äthan, Äthylen-bis-benzylsulfid  $C_{16}H_{18}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Äthylenbromid und Natriumbenzylmercaptid (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 327). — Nadeln (aus Alkohol). F: 38°.

**$\alpha,\beta$ -Bis-benzylsulfoxyd-äthan, Äthylen-bis-benzylsulfoxyd**  $C_{16}H_{18}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Äthylen-bis-benzylsulfid und Salpetersäure (D: 1,34) (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 327). Durch Einw. von Wasser auf Äthylen-bis-benzylsulfididichlorid oder -dibromid (s. u.) (Fr., A. 396, 95). — Blättchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 198°. — Äthylen-bis-benzylsulfidiodoxychlorid  $C_{16}H_{18}O_2Cl_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SCl(OH) \cdot CH_2 -]_2$ . *B.* Aus Äthylen-bis-benzylsulfoxyd und HCl in Petroläther bei 0° (Fr., A. 396, 96). Ziemlich beständig. — Äthylen-bis-benzylsulfididichlorid  $C_{16}H_{18}Cl_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SCl \cdot CH_2 -]_2$ . *B.* Aus Äthylen-bis-benzylsulfid und Chlor in Petroläther bei 0° (Fr., A. 396, 96). Unbeständige Krystallmasse. — Äthylen-bis-benzylsulfid-dibromid  $C_{16}H_{18}Br_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SBr \cdot CH_2 -]_2$ . *B.* Aus Äthylen-bis-benzylsulfid und Brom in Chloroform oder aus Äthylen-bis-benzylsulfoxyd und HBr in Chloroform in der Kälte (Fr., A. 396, 95). Orangeroter Niederschlag. F: 84°. — Äthylen-bis-benzylsulfididiodid  $C_{16}H_{18}I_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SI \cdot CH_2 -]_2$ . *B.* Aus Äthylen-bis-benzylsulfid und Jod in kaltem Chloroform oder besser in siedendem Eisessig (Fr., A. 396, 96). Weinrote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 94°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton.

**$\alpha,\beta$ -Bis-benzylsulfon-äthan, Äthylen-bis-benzylsulfon**  $C_{16}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Oxydation von Äthylen-bis-benzylsulfid mit  $CrO_3$  in Eisessig oder von Äthylen-bis-benzylsulfoxyd mit 5%iger  $KMnO_4$ -Lösung (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 328). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Anilin). Beginnt bei 304° zu sublimieren. Unlöslich in Eisessig.

**$\alpha,\beta$ -Bis-benzylmercapto-äthylen**  $C_{16}H_{18}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH : CH \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzylmercaptan und  $\alpha,\beta$ -Dichlor-äthylen in siedender alkoholischer Kalilauge (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 328). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 61°. — Zersetzt sich bei der trocknen Destillation in Toluol, Benzylmercaptan, Stilben und  $H_2S$ .

**$\alpha,\beta$ -Bis-benzylmercapto-acetylen**  $C_{16}H_{14}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \equiv C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha,\beta$ -Bis-benzylmercapto-äthylendibromid (S. 228) beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 327). — Strohgelbe Nadeln oder fleischfarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 53°.

**Bis-benzylmercapto-methan, Methylen-bis-benzylsulfid, Formaldehyd-dibenzylmercaptan**  $C_{16}H_{18}S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S)_2CH_2$ . *B.* Man sättigt eine Lösung von Benzylmercaptan und 40%igem Formaldehyd in Eisessig mit HCl (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 343). — Nadeln (aus Alkohol). F: 55°.

**Bis-benzylsulfoxyd-methan, Methylen-bis-benzylsulfoxyd**  $C_{16}H_{18}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO)_2CH_2$ . *B.* Aus Formaldehyd-dibenzylmercaptan und 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 344). — Krystalle (aus Eisessig). F: 189°. — Methylen-bis-benzylsulfididiodid  $C_{16}H_{16}I_2S_2 = (C_6H_5 \cdot SI)_2CH_2$ . *B.* Aus Methylen-bis-benzylsulfid und Jod in Petroläther oder aus Methylen-bis-benzylsulfoxyd und HI in  $CCl_4$  (Fr., A. 396, 100). Dunkelgrüne Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich zwischen 110° und 140°.

**Bis-benzylsulfon-methan, Methylen-bis-benzylsulfon**  $C_{16}H_{18}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2)_2CH_2$  (S. 458). *B.* Durch Oxydation von Formaldehyd-dibenzylmercaptan mit 5%iger  $KMnO_4$ -Lösung bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 344). — Blättrige Krystalle (aus Eisessig). F: 216°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, Benzol und Äther, sehr leicht in alkoh. Alkalilauge. — Gibt mit  $CH_2I$  und alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad Äthyliden-bis-benzylsulfon und Isopropyliden-bis-benzylsulfon (Fr., Fo., v. SCH., A. 394, 346).

**$\alpha,\alpha$ -Bis-benzylmercapto-äthan, Äthyliden-bis-benzylsulfid, Acetaldehyd-dibenzylmercaptan**  $C_{16}H_{18}S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S)_2CH \cdot CH_3$ . *B.* Man sättigt eine Lösung von Benzylmercaptan und Acetaldehyd in Eisessig mit HCl (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 345). — Öl. Kp.: 200–205°.

**$\alpha,\alpha$ -Bis-benzylsulfoxyd-äthan, Äthyliden-bis-benzylsulfoxyd**  $C_{16}H_{18}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO)_2CH \cdot CH_3$ . — Äthyliden-bis-benzylsulfididiodid  $C_{16}H_{16}I_2S_2 = (C_6H_5 \cdot SI)_2CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetaldehyd-dibenzylmercaptan und Jod in Petroläther (FROMM, A. 396, 101). Tiefgrüne Krystalle (aus Eisessig). Zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

**$\alpha,\alpha$ -Bis-benzylsulfon-äthan, Äthyliden-bis-benzylsulfon**  $C_{16}H_{18}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2)_2CH \cdot CH_3$  (S. 458). *B.* Durch Oxydation von Acetaldehyd-dibenzylmercaptan mit 5%iger  $KMnO_4$ -Lösung (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 345). Entsteht neben wenig Isopropyliden-bis-benzylsulfon aus Bis-benzylsulfon-methan und  $CH_2I$  in alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (Fr., Fo., v. SCH., A. 394, 346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

**$\beta,\beta$ -Bis-benzylmercapto-propan, Isopropyliden-bis-benzylsulfid, Aceton-dibenzylmercaptol**  $C_{17}H_{20}S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S)_2C(CH_3)_2$ . *B.* Man sättigt eine Lösung von

Aceton und Benzylmercaptan in Eisessig mit HCl (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 345). — Öl. Kp.: 195°.

$\beta\beta$ -Bis-benzylsulfoxyd-propan, Isopropyliden-bis-benzylsulfoxyd  $C_{17}H_{20}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO)_2C(CH_3)_2$ . B. Durch Oxydation von Aceton-dibenzylmercaptol mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 346). — F: 105°.

$\beta\beta$ -Bis-benzylsulfon-propan, Isopropyliden-bis-benzylsulfon  $C_{17}H_{20}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2)_2C(CH_3)_2$  (S. 458). B. Durch Oxydation von Aceton-dibenzylmercaptol mit  $KMnO_4$ -Lösung (FROMM, FORSTER, v. SCHERSCHWITZKI, A. 394, 346). Entsteht in geringer Menge neben Äthyliden-bis-benzylsulfon aus Bis-benzylsulfon-methan und  $CH_3I$  in alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (FR., FO., v. SCH.). — Nadeln (aus Wasser). F: 125°. — Beim Erwärmen mit  $CH_3I$  in alkoh. Natronlauge entsteht Methylbenzylsulfon.

$\alpha\beta$ -Dibrom- $\alpha\beta$ -bis-benzylmercapto-äthan,  $\alpha\beta$ -Bis-benzylmercapto-äthylendibromid  $C_{18}H_{18}Br_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\alpha\beta$ -Bis-benzylmercapto-äthylen und Brom in  $CS_2$  bei Zimmertemperatur (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, A. 394, 326). — Nadeln (aus Äther). F: 73—74°. — Zersetzt sich rasch. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht  $\alpha\beta$ -Bis-benzylmercapto-acetylen.

$\alpha\alpha$ -Diäthoxy- $\beta$ -benzylmercapto-äthan, Benzylmercapto-acetyldehyd-diäthylacetal  $C_{18}H_{20}O_4S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus dem Natriumsalz des Benzylmercaptans und Chloracetaldehyd-diäthylacetal in siedendem Alkohol (HUTCHINSON, SMILES, B. 47, 805). — Stechend riechendes Öl. Kp.: 192—195°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

Pentaacetyl-d-glucose-dibenzylmercaptol  $C_{30}H_{36}O_{10}S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S)_2CH \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus d-Glucose-dibenzylmercaptol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHNEIDER, SEPP, STIEHLER, B. 51, 229). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 64°.  $[\alpha]_D^{25} + 31,75^\circ$  (in Acetylentetrachlorid; c = 2).

Thioformhydroxamsäurebenzylester  $C_8H_9ONS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH : N \cdot OH$ . B. Aus thioformhydroxamsaurem Natrium und Benzylchlorid in heißem Alkohol (CAMBI, G. 41 I, 170). — Prismen (aus Alkohol). F: 144—146°. Schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, löslich in Alkohol. — Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure entstehen Benzylmercaptan, Ameisensäure und Hydroxylamin. Beim Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid bei 80—85° wird Benzylrhodanid erhalten.

Tris-benzylmercapto-methan, Trithioorthoameisensäure-tribenzylester  $C_{21}H_{21}S_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S)_3CH$  (S. 460). B. Durch Schütteln von Benzylmercaptan mit der zehnfachen Menge Ameisensäure (HOUBEN, SCHULTZE, B. 44, 3239). Durch Erhitzen von Benzylmercaptan mit wasserfreier Oxalsäure (H., SCH.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102,5°.

Thiocyansäure-benzylester, Benzylrhodanid  $C_8H_9NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$  (S. 460). B. Beim Erwärmen von Thioformhydroxamsäurebenzylester mit Benzoesäureanhydrid auf 80—85° (CAMBI, G. 41, I, 172). — Beim Kochen mit alkoh. Ammoniak entsteht Dibenzyl-disulfid (STRZELECKA, C. 1910 II, 1135).

S-Benzyl-isothioharnstoff  $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(NH) \cdot NH_2$  (S. 461). Nadeln (aus Benzol). F: 103—104° (ARNDT, A. 384, 331). Zerfällt beim Schmelzpunkt in Benzylmercaptan und Dicyandiamid (A.). — Zur Konstitution der Salze vgl. TAYLOR, Soc. 111, 650; 117, 7; vgl. jedoch LECHER, HEUCK, A. 438, 173; L., A. 445, 38. —  $C_8H_{10}N_2S + HCl$ . Höher schmelzende Form. F: 174° (T., Soc. 111, 659). — Tieferschmelzende Form. Tafeln (aus Salzsäure). F: 148° (T.; vgl. a. WERNER, Soc. 57, 285). —  $2C_8H_{10}N_2S + H_2SO_4$ . Nadeln. F: 180—181° (Zers.) (T.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: T. — Saures Sulfat. Zur Zusammensetzung vgl. L., A. 445, 38. Krystalle (aus Alkohol). F: 143—144° (T.; vgl. a. A., A. 384, 331, 332). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: T. —  $C_8H_{10}N_2S + HNO_3$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 126° (Zers.) (A., A. 394, 345; T.). Löslich in Wasser (A.). Färbt sich am Licht gelb (A.). Beim Erhitzen entstehen Stickstoff, Stickoxyde und Dibenzylsulfid (A.). —  $C_8H_{10}N_2S + HNO_3$ . Nadeln (aus Wasser). F: 118—119° (T.). Einw. von ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung: T. —  $3C_8H_{10}N_2S + H_3PO_4$ . Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 191° (T.). Schwer löslich in Alkohol. — Acetat  $C_8H_{10}N_2S + C_2H_3O_2 + H_2O$ . Nadeln (aus Eisessig). F: 135—136° (T.; vgl. a. A., A. 394, 331). — Oxalat  $2C_8H_{10}N_2S + C_2H_3O_4$ . Tafeln (aus Wasser). F: 191° bis 192° (T.). —  $C_8H_{10}N_2S + HS \cdot CN$ . Nadeln, F: 82—84° (Präparat aus Thioharnstoff und Benzylrhodanid in heißem Alkohol); Nadeln, F: 85—86° (Präparat aus S-Benzyl-isothioharnstoff und Rhodanwasserstoffsäure). Beide Formen gehen beim Umkrystallisieren aus Rhodanwasserstoffsäure in Tafeln vom Schmelzpunkt 82—84° über (T.). — Salicylat  $C_8H_{10}N_2S + C_7H_5O_2$ . Nadeln. F: 144—145° (T.).

Dithiokohlensäure-O-[1-menthylester]-S-benzylester, [1-Menthyl]-xanthogen-säure-benzylester  $C_{18}H_{28}OS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{17}(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . Weingelbe,

monokline Krystalle (v. FEDOROW, Z. Kr. 54, 42). Optisches Drehungsvermögen der Lösung in Toluol für Wellenlängen zwischen 486 und 657  $\mu$ : TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, Ph. Ch. 85, 496.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-36,1^\circ$  (in Toluol;  $c = 10$ ). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: TSCH., O., Ph. Ch. 85, 485.

**Dithiokohlensäure-benzylester-carboxymethylamid, Glykokoll-N-dithiocarbonsäurebenzylester**  $C_{10}H_{11}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man schüttelt eine Lösung von Glykokoll in Kalilauge 2–3 Stdn. mit  $CS_2$  und darauf 2–3 Stdn. mit Benzylchlorid (SIEGFRIED, WEIDENHAUPT, H. 70, 153). — Nadeln (aus Wasser). F:  $165^\circ$ . Löslich in Alkohol, Aceton und heißem Chloroform, sehr wenig in Ligroin und kaltem Wasser. —  $Ba(C_{10}H_{11}O_2NS_2)_2$ . Nadeln (aus Wasser).

**Dithiokohlensäure-benzylester-[methyl-carboxymethyl-amid], Sarkosin-N-dithiocarbonsäurebenzylester**  $C_{11}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch nacheinanderfolgendes Schütteln einer Lösung von Sarkosin in Kalilauge mit  $CS_2$  und Benzylchlorid (SIEGFRIED, WEIDENHAUPT, H. 70, 158). — Nadeln (aus Wasser). F:  $125^\circ$ . Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin; 100  $cm^3$  Wasser lösen bei  $20^\circ$  0,015 g. —  $Ba(C_{11}H_{13}O_2NS_2)_2$ . Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser.

**Dithiokohlensäure-benzylester-[ $\alpha$ -carboxy-äthylamid], dl-Alanin-N-dithiocarbonsäurebenzylester**  $C_{11}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch nacheinanderfolgendes Schütteln einer Lösung von dl-Alanin in Kalilauge mit  $CS_2$  und Benzylchlorid (SIEGFRIED, WEIDENHAUPT, H. 70, 155). — Nadeln (aus Wasser). F:  $136^\circ$ . Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr wenig löslich in Ligroin und Wasser. —  $Ba(C_{11}H_{13}O_2NS_2)_2$ . Krystalle (aus Wasser).

**Asparagin-N-dithiocarbonsäurebenzylester**  $C_{12}H_{14}O_3N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch nacheinanderfolgendes Schütteln einer Lösung von Asparagin in Kalilauge mit  $CS_2$  und Benzylchlorid (SIEGFRIED, WEIDENHAUPT, H. 70, 159). — Krystalle (aus Wasser). F:  $180^\circ$ . Löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Chloroform und Ligroin. —  $Ba(C_{12}H_{14}O_3N_2S_2)_2$ . Nadeln (aus Wasser).

**Dithiokohlensäure-benzylester-hydrazid, Dithiocarbazinsäurebenzylester**  $C_8H_{10}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus dithiocarbazinsäurem Kalium und Benzylchlorid (BUSCH, J. pr. [2] 93, 61). — Nadeln oder Stäbchen (aus Benzol). F:  $125^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, löslich in Äther, leicht löslich in Chloroform. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol.

**Carbaminyl-dithiocarbazinsäure-benzylester, Semicarbaziddithiocarbonsäurebenzylester**  $C_8H_{11}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch nacheinanderfolgende Umsetzung von Semicarbazid in alkoh. Kalilauge mit  $CS_2$  und Benzylchlorid (BUSCH, J. pr. [2] 93, 344). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $152-153^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Wasser.

**Semicarbazone des Dithiokohlensäure-methylester-benzylesters**  $C_{10}H_{13}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ .

a) Höher schmelzende Form. B. Aus Carbaminyl-dithiocarbazinsäure-methylester und Benzylchlorid (BUSCH, J. pr. [2] 93, 347). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $98^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther. — Hydrochlorid. Nadeln oder Säulen. F:  $121-122^\circ$  (Zers.). Wird durch Wasser zersetzt. — Kaliumsalz. Blättchen. Wird durch viel Wasser zersetzt.

b) Tiefer schmelzende Form. B. Aus Semicarbazid-dithiocarbonsäure-benzylester und  $CH_3I$  (BUSCH, J. pr. [2] 93, 348). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F:  $82-83^\circ$ . Die Löslichkeit ist ähnlich der der höher schmelzenden Form.

**Dibenzyldisulfid**  $C_{14}H_{14}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (S. 465). B. Man sättigt eine Lösung von Benzylmercaptan in Eisessig mit  $SO_2$  und  $HCl$  (SMYTHE, FORSTER, Soc. 97, 1195). Beim Kochen von Benzylrhodanid mit alkoh. Ammoniak (STRZELECKA, C. 1910 II, 1135). Bei Einw. von Wasserstoffperoxyd auf benzylothioschwefelsaures Natrium in sehr verd. Schwefelsäure (TWISS, Soc. 105, 38). Aus Dibenzyldisulfoxyd bei längerer Belichtung in Eisessig in Gegenwart von Jod (HINSBERG, B. 45, 2339). Man sättigt eine Lösung von Dibenzyldisulfoxyd und Benzylmercaptan in Eisessig mit  $HCl$  (SM., F., Soc. 97, 1199). Man sättigt eine Lösung von Dibenzyldisulfoxyd in Eisessig mit  $H_2S$  und  $HCl$  (SM., F., Soc. 97, 1200). — Sehr wenig löslich in Wasser (STRZ.). — Die Angabe, daß Dibenzyldisulfid in Eisessig beim Belichten mit Sonnenlicht bei Gegenwart von Jod in „ $\beta$ -Benzyldisulfid“ übergeht (HINSBERG, B. 41, 632), ist zu streichen (H., B. 45, 2337). (Gibt in Eisessig mit Wasserstoffperoxyd Dibenzyl-di-ulfoxyd (H., B. 41, 2839), Benzaldehyd und Benzylsulfonsäure (SM., Soc. 101, 2080). Dibenzyldisulfid gibt mit  $KCN$  in heißer alkoholischer Kalilauge  $KSCN$  und Benzylmercaptan (GUTMANN, B. 48, 1165 Anm. 1).



Durch Belichtung modifiziertes Dibenzylidisulfid,  $\beta$ -Benzylidisulfid  $C_{14}H_{14}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (S. 466). Die Verbindung von HINSBERG (B. 41, 631) ist zu streichen (H., B. 45, 2337).

Dibenzylidisulfoxyd  $C_{14}H_{14}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (S. 466). B. Entsteht bei der elektrolytischen Oxydation von Dibenzylsulfid oder Dibenzylsulfoxyd in einer Lösung von Eisessig und konz. Salzsäure bei 90–95° oder von Dibenzylidisulfid in Eisessig und konz. Salzsäure bei 35° (FICHTER, SJÖSTEDT, B. 43, 3426). Durch Oxydation von Benzylmercaptan oder Thiobenzoesäure-S-benzylester mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (SMYTHE, Soc. 101, 2081). Durch Zersetzung von Dibenzylidisulfidtetrachlorid mit Wasser oder von Dibenzylidisulfidtetraiodid mit Silberacetat und Essigsäure (FROMM, A. 396, 101). Neben Schwefel und  $SO_2$  beim Erhitzen von Dibenzyltetrasulfoxyd mit Eisessig (SM., Soc. 105, 554). — Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig erhält man Benzylsulfonsäure, Benzaldehyd und Schwefelsäure (SM., Soc. 101, 2080). Bei längerer Belichtung einer Lösung in Eisessig mit Sonnenlicht in Gegenwart von Jod entsteht Dibenzylidisulfid (HINSBERG, B. 45, 2339). Beim Sättigen einer Lösung von Dibenzylsulfoxyd und Benzylmercaptan in Eisessig mit HCl oder einer Lösung von Dibenzylidisulfoxyd in Eisessig mit  $H_2S$  und HCl entsteht Dibenzylidisulfid (SM., FORSTER, Soc. 97, 1199). Bei der Einw. von Benzylchlorid auf Dibenzylidisulfoxyd in alkoh. Natriumäthylat-Lösung erhält man Dibenzylsulfon, Benzaldehyddibenzylmercaptan und Benzaldehyd; Dibenzylsulfoxyd (vgl. FROMM, DE SEIXAS PALMA, B. 39, 3311; FR., B. 41, 3408, 3410) wurde nicht gefunden (SM., Soc. 105, 558). — Dibenzylidisulfidtetrachlorid  $C_{14}H_{14}Cl_4S_2 = [C_6H_5 \cdot SCl_2]_2$ . Unbeständige Krystalle (FR., A. 396, 102). — Dibenzylidisulfidtetraiodid  $C_{14}H_{14}I_4S_2 = [C_6H_5 \cdot SI_2]_2$ . B. Aus Dibenzylidisulfid und Brom in  $CCl_4$  unter Eiskühlung (FR., A. 396, 102). F: 26° (Zers.). — Dibenzylidisulfidtetraiodid  $C_{14}H_{14}I_4S_2 = [C_6H_5 \cdot SI_2]_2$ . B. Aus Dibenzylidisulfid und Jod in Eisessig (FR., A. 396, 101). Aus Dibenzylidisulfoxyd und Jodwasserstoff in  $CCl_4$  bei –5° (FR.). Dunkelgrüne Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich zwischen 113° und 120°. Unlöslich in Äther.

Dibenzyltrisulfid  $C_{14}H_{14}S_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2S_3$ . B. Entsteht neben der gleichen Menge Dibenzylidisulfid beim Sättigen einer Lösung von Benzylmercaptan in Eisessig mit  $SO_2$  und HCl (SMYTHE, FORSTER, Soc. 97, 1195) oder in geringer Menge beim Sättigen einer Lösung von Dibenzyltetrasulfoxyd und Benzylmercaptan in Eisessig mit HCl (SM., Soc. 105, 556). — Platten (aus Alkohol + Essigester). F: 49° (SM., F.). Sehr leicht löslich in Benzol (SM., F.). — Bei Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig entstehen Dibenzyltetrasulfoxyd, Benzylsulfonsäure, Schwefelsäure und geringe Mengen Benzaldehyd und Benzoesäure (SM., Soc. 105, 550). —  $C_{14}H_{14}S_3 + AgNO_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 96° (Zers.) (SM., F.).

Dibenzyltetrasulfid  $C_{14}H_{14}S_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2S_4$ . B. Aus Benzylmercaptan und  $S_2Cl_2$  in  $CCl_4$  unter Kühlung (SMYTHE, FORSTER, Soc. 97, 1198). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 54° (SM., Soc. 105, 550). — Bei Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig entstehen Dibenzyltetrasulfoxyd und geringere Mengen Benzylsulfonsäure, Benzaldehyd und Schwefelsäure (SM., Soc. 105, 552). Bei Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Benzylmercaptan (SM., F.). Gibt mit Chlor in  $CCl_4$  Benzylchlorid und  $S_2Cl_2$  (SM., F.).

Dibenzyltetrasulfoxyd  $C_{14}H_{14}O_4S_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2(SO)_4$ . B. Durch Oxydation von Dibenzyltrisulfid oder Dibenzyltetrasulfid mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (SMYTHE, Soc. 105, 550). — F: 134–139° (Zers.). — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt entstehen Dibenzylidisulfid, Benzaldehyd und  $SO_2$ . Beim Kochen mit Eisessig entstehen Dibenzylidisulfoxyd, Schwefel und  $SO_2$ , neben geringen Mengen Benzaldehyd und Benzylmercaptan. Ist gegen Salpetersäure (D: 1,3) beständig. Wird durch Wasserstoffperoxyd in warmem Eisessig zu Benzylsulfonsäure, Schwefelsäure und geringen Mengen Benzaldehyd oxydiert. Beim Sättigen einer Lösung in Eisessig mit  $H_2S$  und HCl entstehen Dibenzylidisulfid und Schwefel. Beim Sättigen einer Lösung von Dibenzyltetrasulfoxyd und Benzylmercaptan in Eisessig mit HCl erhält man Dibenzylidisulfid und wenig Dibenzyltrisulfid und Schwefel. Metallische Reduktionsmittel führen zur Bildung von Benzylmercaptan und  $H_2S$ . Bei Einw. von alkoh. Jodlösung entstehen Benzyljodid und Schwefel. Wenn man eine Suspension von Dibenzyltetrasulfoxyd in Eisessig oder Alkohol mit HCl sättigt und erwärmt, so entstehen Dibenzylidisulfoxyd,  $H_2S$  und Schwefel. Bei Einw. von Benzylchlorid in einer alkoh. Natriumäthylat-Lösung entstehen Dibenzylsulfon und Benzaldehyddibenzylmercaptan.

Thioschwefelsäure-S-benzylester, Benzylthioschwefelsäure  $C_7H_6O_3S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$  (S. 439). —  $NaC_6H_4O_3S_2$ . Bei Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von wenig Schwefelsäure entsteht Dibenzylidisulfid (TWISS, Soc. 105, 38). Bei Einw. von Jod in wäbr. Lösung entsteht Dibenzylidisulfid (PARCE, JACQUES, Soc. 105, 1140). Kinetik der Reaktion mit Jod: PR., J. Beim Erwärmen mit  $Hg(CN)_2$  in konzentrierter wäbriger

<sup>1)</sup> Zur Konstitution von Disulfoxyden vgl. S. 148 Anm.



Lösung auf dem Wasserbad entstehen Quecksilberbenzylmercaptid, Blausäure und Schwefelsäure (GUTMANN, B. 49, 954).

**Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfid, 2,2'-Dinitro-dibenzylsulfid**  $C_{14}H_{12}O_4N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2S$  (S. 468). Bei der elektrolytischen Oxydation in HCl-Eisessig-Lösung an einer Platinanode entstehen bei 75° Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfoxyd und eine geringe Menge Bis-[2-nitro-benzyl]-disulfoxyd; bei 100° ist die Ausbeute an Bis-[2-nitro-benzyl]-disulfoxyd wesentlich größer; bei Anwendung eines Stromüberschusses entsteht o-Nitro-benzaldehyd; ähnlich verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Salpetersäure oder Phosphorsäure (FICHTER, WENK, B. 45, 1377).

**Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfoxyd, 2,2'-Dinitro-dibenzylsulfoxyd**  $C_{14}H_{12}O_5N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2SO$  (S. 468). B. Entsteht als Hauptprodukt bei der elektrolytischen Oxydation von Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfid in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure bei 70—75° (FICHTER, WENK, B. 45, 1378). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 164,5°.

**Bis-[2-nitro-benzyl]-disulfid, 2,2'-Dinitro-dibenzylidisulfid**  $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S]_2$  (S. 468). B. Entsteht bei der Oxydation von [2-nitro-benzyl]-thioschwefelsaurem Natrium mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (TWISS, Soc. 105, 38).

**Bis-[2-nitro-benzyl]-disulfoxyd, 2,2'-Dinitro-dibenzylidisulfoxyd**  $C_{14}H_{12}O_5N_2S_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO]_2$ . B. Entsteht bei der elektrolytischen Oxydation von Bis-[2-nitro-benzyl]-sulfid in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure bei 100° (FICHTER, WENK, B. 45, 1378). — Nadeln (aus Eisessig). F: 144°. Löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

**Thioschwefelsäure-S-[2-nitro-benzylester], [2-Nitro-benzyl]-thioschwefelsäure**  $C_8H_7O_2NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$  (S. 449). —  $NaC_8H_6O_2NS_2$ . Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von wenig Schwefelsäure entsteht Bis-[2-nitro-benzyl]-disulfid; in alkali. Lösung entsteht o-Nitro-benzoesäure (TWISS, Soc. 105, 38).

**Bis-[4-nitro-benzyl]-sulfid, 4,4'-Dinitro-dibenzylsulfid**  $C_{14}H_{12}O_4N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2S$  (S. 469). Bei der elektrolytischen Oxydation in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure und Verwendung einer Platin-Anode und einer Blei-Kathode bei 75—85° erhält man Bis-[4-nitro-benzyl]-sulfoxyd und eine geringe Menge eines chlorhaltigen Produktes vom Schmelzpunkt 168° (FICHTER, WENK, B. 45, 1378).

**Bis-[4-nitro-benzyl]-sulfoxyd, 4,4'-Dinitro-dibenzylsulfoxyd**  $C_{14}H_{12}O_5N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2SO$ . B. Entsteht bei der elektrolytischen Oxydation von Bis-[4-nitro-benzyl]-sulfid in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure und Verwendung einer Platin-Anode und einer Blei-Kathode bei 75—85° (FICHTER, WENK, B. 45, 1379). Durch Oxydation von Bis-[4-nitro-benzyl]-sulfid mit warmer Salpetersäure (F., W.). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 208—210°.

**Thiocyansäure-[4-nitro-benzylester], 4-Nitro-benzylrhodanid**  $C_8H_7O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$  (S. 469). B. Aus p-Nitro-benzylchlorid und  $NH_4SCN$  (LYMAN, REID, Am. Soc. 39, 702) oder aus p-Nitro-benzylbromid und  $KSCN$  (R., Am. Soc. 39, 134) in siedendem verdünntem Alkohol. — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 85,5° (L., R.), 85—86° (unkorr.) (JACKSON, WHITMORE, Am. Soc. 37, 1933). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, löslich in Benzol, schwer löslich in Petroläther (J., WH.). — Reizt die Haut stark (J., WH.).

**Dithiokohlensäure-S-methylester-S-[4-nitro-benzylester]**  $C_8H_7O_2NS_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus dem Semicarbazon des Dithiokohlensäure-S-methylester-S-[4-p-nitro-benzylesters] durch Verseifung mit Mineralsäure (BUSCH, BREHLER, J. pr. [2] 93, 350). — Fast farblose Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). F: 69—70°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther und siedendem Alkohol, schwer in Petroläther. Mit dunkelgelber Farbe löslich in alkoh. Kalilauge; beim Erwärmen dieser Lösung entstehen Methylmercaptan und 4-Nitro-benzylmercaptan.

**Dithiocarbaminsäure-[4-nitro-benzylester]**  $C_8H_7O_2N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus dithiocarbaminsaurem Kalium und p-Nitro-benzylchlorid (BUSCH, STÄRKE, J. pr. [2] 93, 61). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Benzol). F: 143°. Löslich in Chloroform und heißem Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, sehr wenig löslich in Äther.

**Carbaminyldithiocarbaminsäure-[4-nitro-benzylester], Semicarbasiddithiocarbaminsäure-[4-nitro-benzylester]**  $C_8H_7O_2N_4S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Entsteht neben dem Semicarbazon des Dithiokohlensäure-bis-[4-nitro-benzyl-

1) Zur Konstitution von Disulfoxyden vgl. S. 148 Anm.

esters], wenn man eine alkoh. Lösung von p-Nitro-benzylchlorid sehr langsam in eine aus Semicarbazid,  $CS_2$  und alkoh. Kalilauge erhaltene Lösung von semicarbaziddithiocarbonsaurem Kalium eintropfen läßt (BUSCH, BIEHLER, *J. pr.* [2] 93, 345). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177° (Zers.). Löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, ziemlich wenig löslich in Wasser, sehr wenig in Äther und Benzol. Mit gelber Farbe löslich in Alkalien.

Semicarbazon des Dithiokohlensäure-methylester - [4-nitro-benzylesters]  $C_{10}H_{14}O_4N_4S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ .

a) Höher-schmelzende Form. B. Aus Carbaminyldithiocarbazinsäure-methylester und p-Nitro-benzylchlorid (BUSCH, BIEHLER, *J. pr.* [2] 93, 349). — Citronengelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, leicht in siedendem Eisessig. Ist mit dunkelgelber Farbe löslich in alkoh. Kalilauge, die Lösung wird beim Erwärmen braunrot. — Bei Verseifung mit Mineralsäuren entsteht Dithiokohlensäure-methylester-[4-nitro-benzylester]. Ist gegen alkoh. Kalilauge beständiger als die tieferschmelzende Form.

b) Tieferschmelzende Form. B. Aus Semicarbaziddithiocarbonsäure-[4-nitro-benzylester] und Methyljodid (BUSCH, BIEHLER, *J. pr.* [2] 93, 349). — Hellgelbe Nadeln. F: 152°. Etwas leichter löslich als die höher-schmelzende Form. Die anfänglich gelbe Lösung in alkoh. Kalilauge wird nach einiger Zeit rot. — Wird durch Mineralsäure zu Dithiokohlensäure-methylester-[4-nitro-benzylester] verseift.

Verbindung  $C_{11}H_{14}O_4N_4S_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(S \cdot CH_3) : N : N : C(NH_2) \cdot S \cdot CH_3 (?)$ . B. Entsteht bei Einw. von p-Nitro-benzylchlorid auf die Verbindung  $CH_3 \cdot S \cdot CS \cdot NH : N : C(NH_2) \cdot S \cdot CH_3 (?)$  (Ergw. Bd. III/IV, S. 86) in alkal. Lösung (BUSCH, BIEHLER, *J. pr.* [2] 93, 359). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 95—96°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, sehr wenig in Petroläther. — Sehr beständig gegen verd. Säuren. —  $C_{11}H_{14}O_4N_4S_3 + H_2SO_4$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 177° (Zers.). Wird durch Wasser zerlegt.

Semicarbazon des Dithiokohlensäure-bis-[4-nitro-benzylesters]  $C_{16}H_{18}O_6N_6S_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S)_2C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei der Einw. von p-Nitro-benzylchlorid auf das Reaktionsprodukt aus Semicarbazid,  $CS_2$  und alkoh. Kalilauge (BUSCH, BIEHLER, *J. pr.* [2] 93, 345, 346). — Gelbe bis bräunlichgelbe Prismen (aus Pyridin + Alkohol). F: 150—151°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Chloroform, leicht in Pyridin.

Bis-[4-nitro-benzyl]-disulfid, 4,4'-Dinitro-dibenzylidisulfid  $C_{14}H_{12}O_4N_4S_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S]_2$  (S. 469). B. Entsteht bei der Oxydation von [4-nitro-benzyl]-thioschwefelsaurem Natrium mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (TWISS, *Soc.* 105, 38).

Thiocyansäure - [2,4-dinitro-benzylester], [2,4-Dinitro-benzyl]-rhodanid  $C_8H_6O_4N_4S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$ . B. Aus 2,4-Dinitro-benzylchlorid und KSCN in Aceton (JACKSON, WHITMORE, *Am. Soc.* 37, 1933). — Hellgelbe Prismen. F: 86—87° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Reizt die Haut stark.

#### Derivate des Selenanalogons des Benzylalkohols.

Dibenzylselenid  $C_{14}H_{14}Se = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2Se$  (S. 470). B. Man läßt eine Lösung von  $K_2SeSO_3$  langsam in eine siedende alkoholische Lösung von Benzylchlorid eintropfen (FROMM, MARTIN, *A.* 401, 183). Durch Einw. von Benzylchlorid auf eine aus 1 Mol Dibenzyl-diselenid und 2 Mol Natriumäthylat in siedendem Alkohol erhaltene Lösung (FR., M., *A.* 401, 185). Man erhitzt eine wäbr. Lösung von  $Na_2Se$  mit Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid im Wasserstoffstrom (TSCHUGAJEW, CHLOPIN, *Ж.* 47, 372; *C.* 1916 I, 825). — Beim Verreiben mit Salpetersäure (D: 1,3) entsteht Tribenzylselenoniumnitrat (FR., M., *A.* 401, 187).

Dibenzylselenoxyd  $C_{14}H_{14}OSe = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2SeO$ . B. Man läßt 1 Mol Brom auf Dibenzylselenid in Äther unter Kühlung einwirken und erwärmt das entstandene Dibenzylseleniddibromid mit 15%iger Kalilauge (STRECKER, WILLING, *B.* 48, 204). — Kristalle (aus Benzol). F: 136°. Löslich in Wasser. — Dibenzylseleniddichlorid  $C_{14}H_{14}Cl_2Se = (C_6H_5)_2SeCl_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dibenzylselenid in Äther oder Chloroform unter Kühlung (STR., W., *B.* 48, 203). Aus Dibenzylselenoxyd und Salzsäure (STR., W.). Entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf  $SeCl_4$ ,  $SeOCl_2$  oder  $SeCl_4$  (STR., W.). Nadeln (aus Äther). F: 128°. Nicht ganz beständig gegen Luft und Licht. Wird durch Kochen mit alkoh. Natronlauge in Dibenzylselenid und Benzaldehyd übergeführt. — Dibenzylseleniddibromid  $C_{14}H_{14}Br_2Se = (C_6H_5)_2SeBr_2$ . B. Man läßt 1 Mol Brom auf Dibenzylselenid in Äther unter Kühlung einwirken (STRECKER, WILLING, *B.* 48, 198, 203). Aus Benzylmagnesiumchlorid und  $Se_2Br_4$  in Äther unter Kühlung (STR., W.). Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 105,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform. Wird durch 15%ige Kalilauge in Dibenzylselenoxyd übergeführt. — Aus Dibenzyl-

selenid und 1 Mol Brom in Chloroform unter Eiskühlung erhielten FROMM, MARTIN (A. 401, 186) ein als Dibenzylselenidibromid formuliertes Produkt in Form eines roten Pulvers vom Schmelzpunkt 84°, das bei Behandlung mit Alkali kein Dibenzylselenoxyd liefert, sondern weitgehend zersetzt wird. — Dibenzylselenididijodid  $C_{14}H_{14}I_2Se = (C_6H_5)_2SeI_2$ . B. Aus Dibenzylselenid und 1 Mol Jod in Chloroform auf dem Wasserbad (FROMM, MARTIN, A. 401, 186). Dunkelviolette Krystalle. F: 97°. Liefert mit Alkali kein Dibenzylselenoxyd.

**Tribenzylselenoniumhydroxyd**  $C_{18}H_{18}OSe = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3Se \cdot OH$ . B. Das Nitrat entsteht beim Verreiben von Dibenzylselenid mit Salpetersäure (D: 1,3) (FROMM, MARTIN, A. 401, 187; vgl. JACKSON, A. 179, 10). — Chlorid  $C_{18}H_{18}Se \cdot Cl$ . Nadeln. F: 92°. Zersetzt sich allmählich unter Selen-Abscheidung. — Nitrat  $C_{18}H_{18}Se \cdot NO_3$ . Nadeln (aus Alkohol + Ather). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei ca. 80°, bei raschem Erhitzen bei 102–103°.

**$\alpha,\beta$ -Bis-benzylseleno-äthan, Äthylen-bis-benzylselenid**  $C_{16}H_{16}Se_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Einw. von Äthylenbromid auf die aus 1 Mol Dibenzylselenid und 2 Mol Natriumäthylat in siedendem Alkohol erhaltene Lösung (FROMM, MARTIN, A. 401, 186). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 68–69°.

**Dibenzylidiselenid**  $C_{14}H_{14}Se_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Se]_2$  (S. 470). B. Man schüttelt Benzylchlorid mit einer schwach alkalischen  $K_2SeO_3$ -Lösung oder mit einer Lösung von Selen in Natronlauge oder  $Na_2S$ -Lösung (FROMM, MARTIN, A. 401, 183). Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid mit  $Se_2Cl_2$  oder  $Se_2Br_2$  in Äther unter Kühlung (STRECKER, WILLING, B. 48, 201, 204). Bei Einw. von heißer alkoholischer Natronlauge auf Dibenzylselenididichlorid oder -dibromid (STR., W.). — Strohgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 90° (STR., W.; FR., M.). — Liefert bei elektrolytischer Oxydation in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure Benzylchlorid und Selen, bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig Benzylalkohol, selenige Säure und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 55° (TWISS, Soc. 105, 36). Bei Einw. von Chlor auf die Lösung in Äther oder Chloroform unter Kühlung entsteht Dibenzylselenididichlorid, bei Einw. von 1 Mol Brom in Äther unter Kühlung entsteht Dibenzylselenididdibromid (STR., W.). Liefert mit 2 Mol Brom in Chloroform unter Kühlung bzw. mit 2 Mol Jod in siedendem Chloroform Dibenzylidiselenidtetra-bromid bzw. -tetra-jodid (FR., M.; vgl. STR., W., B. 48, 198). Bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumäthylat in siedendem Alkohol und mit Benzylchlorid entsteht Dibenzylselenid (FR., M.).

**Dibenzylidiselenoxyd**  $C_{14}H_{14}O_2Se_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SeO]_2$ . — Dibenzylidiselenid-tetra-bromid  $C_{14}H_{14}Br_4Se_2 = [C_6H_5 \cdot SeBr]_2$ . B. Aus Dibenzylidiselenid und 2 Mol Brom in Chloroform unter Kühlung (FROMM, MARTIN, A. 401, 184; vgl. a. STRECKER, WILLING, B. 48, 198). Rotes Pulver. F: 137°. — Dibenzylidiselenidtetra-jodid  $C_{14}H_{14}I_4Se_2 = [C_6H_5 \cdot SeI]_2$ . B. Aus Dibenzylidiselenid und 2 Mol Jod in siedendem Chloroform (FR., M.). Dunkelgrüne, metallisch glänzende Krystalle. F: 98°. Zersetzt sich bei Zimmertemperatur langsam.

**[2-Nitro-benzyl]-selenocyanat, o-Nitro-benzylselenocyanid**  $C_{10}H_8O_2N_2Se = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$ . B. Aus o-Nitro-benzylchlorid und  $KSeCN$  in siedendem Alkohol (FROMM, MARTIN, A. 401, 180). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 77°. Zersetzt sich bei 215° explosionsartig. — Löst sich in Alkalien mit rotbrauner Farbe; die Lösung (2-Nitro-benzylselenmercaptan?) gibt bei Einw. von Luftsauerstoff 2,2'-Dinitro-dibenzylidiselenid.

**Bis-[2-nitro-benzyl]-diselenid, 2,2'-Dinitro-dibenzylidiselenid**  $C_{14}H_{12}O_4N_4Se_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Se]_2$  (S. 470). B. Durch Einw. von Luftsauerstoff auf die aus [2-Nitro-benzyl]-selenocyanat und Alkali entstehende Lösung (FROMM, MARTIN, A. 401, 181). Durch Oxydation von [2-nitro-benzyl]-selenoschwefelsäurem Kalium mit Wasserstoffperoxyd in sehr verd. Essigsäure (TWISS, Soc. 105, 39).

**Selenoschwefelsäure-Se-[2-nitro-benzylester], [2-Nitro-benzyl]-selenoschwefelsäure**  $C_7H_6O_5NSSe = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot SO_3H$  (S. 449). Das Kaliumsalz liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in sehr verd. Essigsäure 2,2'-Dinitro-dibenzylidiselenid (TWISS, Soc. 105, 39).

**Bis-[4-nitro-benzyl]-diselenid, 4,4'-Dinitro-dibenzylidiselenid**  $C_{14}H_{12}O_4N_4Se_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Se]_2$  (S. 470). B. Entsteht vielleicht durch Oxydation von [4-nitro-benzyl]-selenoschwefelsäurem Kalium mit Wasserstoffperoxyd in sehr verd. Essigsäure (TWISS, Soc. 105, 39).

#### Derivate des Telluranalogons des Benzylalkohols.

**Dibenzyltellurid**  $C_{14}H_{14}Te = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2Te$ . B. Durch Erwärmen von Natriumtellurid mit Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung oder mit Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid in wäßr. Lösung im Wasserstoff-Strom auf dem Wasserbad (TSCHUGAJEW, CHLOPIN, Ж. 47, 368; B. 47, 1269). — Riecht nach Knoblauch. Blaßgelbe Nadeln. F: 53°

bis 53,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Ist wenig flüchtig mit Wasserdampf. — Zersetzt sich an der Luft unter Abscheidung von Tellur. —  $2C_{14}H_{11}Te + PtCl_2$ . Orangefarbenes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 115—120° (FRITZMANN, *K.* 47, 589; *Z. anorg. Ch.* 133, 131). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Ist in festem Zustand beständig, zersetzt sich in Lösung unter Abscheidung von Platin und Tellur.

Diphenylbenzyltelluroniumhydroxyd  $C_{18}H_{15}OTe = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Te(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Das Bromid entsteht aus Diphenyltellurid und Benzylbromid (LEDEBER, *B.* 48, 1350). Die freie Base erhält man in Form eines gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Öles durch Schütteln des Bromids mit  $Ag_2O$  in Wasser (L.). —  $C_{18}H_{15}Te \cdot Br$ . Krystallinisch. Sintert bei ziemlich raschem Erhitzen bei 83°; F: 90—91°. Sehr leicht löslich in Chloroform, kaum löslich in Wasser.

### 3. Oxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$ .

1. 2-Oxy-1-äthyl-benzol, o-Äthyl-phenol  $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot OH$  (S. 470). B. Durch Reduktion von o-Oxy-styrol mit Natrium und Alkohol (MARSHALK, *B.* 43, 1699).

3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>. Tetrabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol  $C_8H_5OBr_4 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$  (S. 471). Tafeln (aus Benzin). F: 108° (FRIES, MOSKOPF, *A.* 372, 191). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwer in Petroläther. — Gibt in Äther mit Zink und konz. Salzsäure 3.5-Dibrom-2-oxy-styrol. Beim Erhitzen mit Brom im Rohr auf 100° entsteht 3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>.1<sup>3</sup>. Pentabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol. Beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 100° entsteht 3.5.1<sup>1</sup>. Tribrom-2-oxy-1<sup>1</sup>-methoxy-1-äthyl-benzol. Beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat entsteht 5.7-Dibrom-3-acetoxy-cumaran; beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 3.5.1<sup>1</sup>. Tribrom-2.1<sup>1</sup>-diacetoxy-1-äthyl-benzol.

3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>. Tetrabrom-2-acetoxy-1-äthyl-benzol  $C_{10}H_5O_2Br_4 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus der vorstehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, MOSKOPF, *A.* 372, 192). — Nadeln (aus Petroläther). F: 74°. Löslich in Äther und Benzol, weniger in Eisessig und Benzin.

3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>.1<sup>3</sup>. Pentabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol  $C_8H_5OBr_5 = CHBr_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . B. Aus 3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>. Tetrabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol beim Erhitzen mit Brom im Rohr auf 100° (FRIES, MOSKOPF, *A.* 372, 200). — Krystalle (aus Benzin). F: 141°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Eisessig und Benzin. — Wird durch Alkali-, Soda- und Natriumacetatlösung bei gewöhnlicher Temperatur verändert. Gibt in Äther mit Zink und konz. Salzsäure 3.5.1<sup>1</sup>. Tribrom-2-oxy-styrol. Liefert beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 100° 3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>. Tetrabrom-2-oxy-1<sup>1</sup>-methoxy-1-äthyl-benzol. Beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat entsteht 3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>. Tetrabrom-2-oxy-1<sup>1</sup>-acetoxy-1-äthyl-benzol; beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>. Tetrabrom-2.1<sup>1</sup>-diacetoxy-1-äthyl-benzol.

3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>.1<sup>3</sup>. Pentabrom-2-acetoxy-1-äthyl-benzol  $C_{10}H_7O_2Br_5 = CHBr_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus der vorstehenden Verbindung und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (FRIES, MOSKOPF, *A.* 372, 201). — Krystalle (aus Petroläther). F: 128°.

2. 3-Oxy-1-äthyl-benzol, m-Äthyl-phenol  $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot OH$ .

3-Methoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[3-äthyl-phenyl]-äther, m-Äthyl-anisol  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 472). B. Beim Erwärmen von 3-Methoxy-benzylbromid mit  $CH_3 \cdot MgBr$  in Äther, neben anderen Produkten (SPÄTH, *M.* 34, 1998). —  $Kp_{10}$ : 75—77°.

3. 4-Oxy-1-äthyl-benzol, p-Äthyl-phenol  $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot OH$  (S. 472). B. Durch Reduktion von p-Oxy-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLEMMENSEN, *B.* 47, 53). — Riecht nach PferdSTALL.

4-Methoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[4-äthyl-phenyl]-äther, p-Äthyl-anisol  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 472). B. Durch Reduktion von  $\beta$ -Chlor-4-methoxystyrol mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in 90%igem Alkohol (BORSCHKE, HEIMBÜRGER, *B.* 48, 456). Aus 4-Methoxy-benzylbromid in Äther mit  $CH_3 \cdot MgBr$  oder (in geringerer Ausbeute) mit  $CH_3 \cdot MgI$  (SPÄTH, *M.* 34, 2002). Durch Reduktion von p-Methoxy-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* 35, 1018). —  $Kp$ : 195—196° (B., H.);  $Kp_{10}$ : 75° (Sr.).

4-Äthoxy-1-äthyl-benzol, Äthyl-[4-äthyl-phenyl]-äther, p-Äthyl-phenetol  $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 472). B. Durch Reduktion von p-Äthoxy-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* 35, 1019).

4-Acetoxy-1-äthyl-benzol, [4-Äthyl-phenyl]-acetat  $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 472). Riecht anisartig.  $Kp_{10}$ : 226—227° (CLEMMENSEN, *B.* 47, 53).

**1<sup>2</sup>-Chlor-4-oxy-1-äthyl-benzol**  $C_8H_9OCl = CH_3Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus 4.1<sup>2</sup>-Dioxy-1-äthyl-benzol und Salzsäure (D: 1,19) im Einschlußrohr bei 100° (F. EHRlich, PIST-SCHMUKA, *B.* 45, 2436). Beim Eintragen von  $NaNO_2$  in eine Lösung von 4-Amino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol in heißer Schwefelsäure (v. BRAUN, *B.* 45, 1281). — Gelbe Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 157° (E., P.);  $Kp_{10}$ : 158—163° (v. Br.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (E., P.). Löslich in Natronlauge mit rotgelber Farbe (v. Br.); wird aus der Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden (E., P.). — Wird beim Erwärmen mit Natronlauge verändert (v. Br.). Beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat und nachherigem Verseifen des Acetats entsteht 4.1<sup>2</sup>-Dioxy-1-äthyl-benzol (v. Br.).

**1<sup>2</sup>-Chlor-4-methoxy-1-äthyl-benzol**  $C_9H_{11}OCl = CH_3Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1<sup>2</sup>-Oxy-4-methoxy-1-äthyl-benzol und  $PCl_5$  in Chloroform oder Benzol auf dem Wasserbad (AGFA, D. R. P. 234795; *C.* 1911 I, 1769; *Frdl.* 10, 1232). —  $Kp_7$ : 100—105°.

**1<sup>2</sup>-Chlor-4-äthoxy-1-äthyl-benzol**  $C_{10}H_{13}OCl = CH_3Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 1<sup>2</sup>-Oxy-4-äthoxy-1-äthyl-benzol und  $PCl_5$  in Chloroform oder Benzol auf dem Wasserbad (AGFA, D. R. P. 234795; *C.* 1911 I, 1769; *Frdl.* 10, 1232). —  $Kp_7$ : 125—130°.

**4-Mercapto-1-äthyl-benzol**, *p*-Äthyl-thiophenol  $C_8H_9S = C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot SH$ . *B.* Bei der Reduktion von 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Zinn und siedender konzentrierter Salzsäure (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* 39, 191). — Öl.  $Kp_{13-15}$ : 91—93°.

**[2.4.6-Trinitro-phenyl]-[4-äthyl-phenyl]-sulfid**, **Pikryl-[4-äthyl-phenyl]-sulfid**  $C_{11}H_{11}O_6N_3S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4(NO_2)_3$ . *B.* Beim Kochen von 1 Tl. *p*-Äthyl-thiophenol mit 2 Tln. Pikrylchlorid in Alkohol (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* 39, 192). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113,5—116°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigester und Eisessig, unlöslich in Wasser.

**[4-Äthyl-phenyl]-acetyl-sulfid**, **Thioessigsäure-S-[4-äthyl-phenylester]**  $C_{10}H_{13}OS = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von *p*-Äthyl-thiophenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* 39, 192). — Öl.  $Kp_{13-14}$ : 136,5—140°.

**S-[4-Äthyl-phenyl]-thioglykolsäure**  $C_{10}H_{13}O_2S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von *p*-Äthyl-thiophenol mit Chloressigsäure in Kalilauge (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* 39, 191). — Nadeln (aus Wasser). F: 61—67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, schwer in Benzol und Wasser.

**4. 1<sup>1</sup>-Oxy-1-äthyl-benzol, Methyl-phenyl-carbinol, α-Phenyl-äthyl-alkohol**  $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

a) **Rechtsdrehende Form, d-Methyl-phenyl-carbinol**  $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus der inaktiven Form über den sauren Bernsteinäureester und dessen Brucinsalz (PICKARD, KENYON, *Soc.* 99, 55, 71; 105, 1121, 1123, 1128). Stark racemisiertes rechtsdrehendes Methyl-phenyl-carbinol entsteht aus linksdrehendem [α-Chlor-äthyl]-benzol durch Einw. von  $Ag_2O$  in Wasser (Mc KENZIE, CLOUGH, *Soc.* 103, 696) oder aus linksdrehendem α-Phenäthylamin durch Einw. von  $NaNO_2$  und verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (HOLMBERG, *B.* 45, 999; vgl. auch MARCKWALD, METH, *B.* 38, 808). —  $Kp_{18}$ : 100° (P., K.);  $Kp_{20}$ : 98,5—99° (H.);  $Kp_{23}$ : 104° (Mc K., CL., *Soc.* 103, 694). Dichte  $D_4^{20}$  zwischen 1,33° (1,0191) und 80,2° (0,9646): P., K.  $n_D^{20}$ : 1,5211 (P., K.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +41,77° (P., K.), +43,4° (Mc K., CL.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverd. Substanz (zwischen 6° und 152°) und der Lösungen in Chloroform, Alkohol,  $CS_2$ , Benzol und Pyridin: P., K. Natürliche Rotationsdispersion: LOWRY, DICKSON, *Soc.* 103, 1074; L., P., K., *Soc.* 105, 101. Magnetische Rotationsdispersion: L., D., *Soc.* 105, 92. — Liefert mit  $SOCl_2$  bei Zimmertemperatur rechtsdrehendes [α-Chlor-äthyl]-benzol (Mc K., CL.). Bei der Einw. von  $HCl$  bei 0° (P., K., *Soc.* 99, 71) oder von  $PCl_5$  bei 0° (Mc K., CL.) entsteht stark racemisiertes linksdrehendes [α-Chlor-äthyl]-benzol. Gibt mit Bromwasserstoff in Gegenwart von  $CaCl_2$  inaktives [α-Brom-äthyl]-benzol (H.). Einw. von Acetylchlorid: Mc K., CL. — Das Phenylurethan schmilzt bei 99° und zeigt  $[\alpha]_D^{20}$ : +101,5° (c = 5; in Benzol) (Mc K., CL.).

Saurer Bernsteinäureester des d-Methyl-phenyl-carbinols  $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Brucinsalz. F: 110,5°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +15,33° (c = 5; in Alkohol) (PICKARD, KENYON, *Soc.* 99, 60).

Salpetrigsäureester des d-Methyl-phenyl-carbinols  $C_8H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot NO$ . *B.* Durch Einw. von  $NaNO_2$  und verd. Schwefelsäure auf 1-α-Phenäthylamin unter Eiskühlung (HOLMBERG, *B.* 45, 999). — Terpentinölartig riechendes goldgelbes Öl.  $Kp_{19}$ : 72,5—73°.  $D_4^{20}$ : 1,045.  $n_D^{20}$ : +6,80°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

b) **Links-drehende Form, l-Methyl-phenyl-carbinol**  $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Ein optisch ziemlich einheitliches Präparat entsteht aus der inaktiven Form über den sauren Bernsteinäureester und dessen Brucinsalz (Mc KENZIE, CLOUGH, *Soc.* 103, 695).

Stark racemisiertes 1-Methyl-phenyl-carbinol entsteht aus rechtsdrehendem [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-benzol bei der Einw. von  $Ag_2O$  in Wasser bei Zimmertemperatur oder beim Kochen mit 10%iger Natronlauge (Mc K., Cl., Soc. 108, 697, 698), ferner durch Einw. von Natriumnitrit auf d- $\alpha$ -Phenäthylamin in verd. Schwefelsäure oder auf dessen saures Malat (HOLMBERG, B. 45, 1001) oder bei Einw. von gärender Hefe auf Acetophenon (NEUBERG, NORD, B. 52, 2247). —  $K_p$ : 202—204° (N., N.);  $K_{p_{11}}$ : 96—97° (H.).  $D_4^{20}$ : 1,018 (H.).  $n_D^{20}$ : — 32,0° ( $l = 1$  dm) (Mc K., Cl.). — Gibt mit  $PCl_5$  bei 0° stark racemisiertes, rechtsdrehendes [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-benzol (Mc K., Cl.). Liefert mit Thionylchlorid bei Zimmertemperatur linksdrehendes [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-benzol (Mc K., Cl.). Gibt mit Phosphorpentabromid in Äther rechtsdrehendes [ $\alpha$ -Brom-äthyl]-benzol (H.). Einw. von Acetylchlorid: Mc K., Cl.

Linksdrehendes 1<sup>1</sup>-Äthoxy-1-äthyl-benzol, linksdrehender Äthyl- $\alpha$ -phenäthyl-äther  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$ . B. Aus rechtsdrehendem [ $\alpha$ -Brom-äthyl]-benzol durch Einw. von  $Ag_2O$  in 75%igem Alkohol (HOLMBERG, B. 45, 1002). — Angenehm riechendes Öl.  $K_{p_{11}}$ : 71,5—72°.  $D_4^{20}$ : 0,928.  $n_D^{20}$ : — 0,20° ( $l = 1$  dm).

c) *Inaktive Form, dl-Methyl-phenyl-carbinol*  $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (S. 475). B. Durch Reduktion von Acetophenon mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in verd. Alkohol (VAVON, C. r. 155, 287; A. ch. [9] 1, 184). —  $K_{p_{11}}$ : 100° (PICKARD, KENYON, Soc. 99, 5), 100—102° (HUSTON, FRIEDEMANN, Am. Soc. 40, 788);  $K_{p_{15}}$ : 90° (V.).  $D_4^{20}$ : 1,0180 (TSCHELINZEW, ZK. 45, 1908; C. 1914 I, 1824);  $D_4^{20}$ : 1,008 (V.).  $n_D^{20}$ : 1,526 (V.). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 350° zu Äthylbenzol reduziert (SABATIER, MURAT, C. r. 158, 762). Gibt beim Erhitzen mit Oxalylchlorid (ADAMS, WEEKS, Am. Soc. 38, 2518) oder mit entwässerter Oxalsäure (AUWERS, EISENLOHR, J. pr. [2] 82, 85) Styrol. —  $C_6H_5 \cdot O \cdot MgI$ . B. Aus Propylmagnesiumjodid und Methylphenylcarbinol in Benzol (TSCHELINZEW, ZK. 45, 1908; C. 1914 I, 1825). Krystallinisches Pulver. Bildungswärme: TSCH., ZK. 45, 1920; C. 1914 I, 1827. Gibt mit Methylphenylcarbinol additionelle Verbindungen; Wärmetönung bei Bildung der Additionsverbindungen mit 1, 2 und 3 Mol Methylphenylcarbinol in Benzol: TSCH., ZK. 45, 1908; C. 1914 I, 1824.

1<sup>1</sup>-Äthoxy-1-äthyl-benzol, Äthyl- $\alpha$ -phenäthyl-äther  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$  (S. 475). B. Aus Acetaldehyddiäthylacetal und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  bei 100—150° (TSCHITSCH BABIN, JELGASIN, ZK. 46, 809; B. 47, 1849; SPÄTH, M. 35, 331). —  $K_p$ : 185° bis 187° (unkorr.) (TSCH., J.);  $K_{p_{11}}$ : 67—69° (Sp.).

1<sup>1</sup>-Acetoxy-1-äthyl-benzol,  $\alpha$ -Phenäthylacetat  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$  (S. 476). B. In geringer Menge aus  $\beta$ -Phenäthylchlorid, Natriumacetat und Eisessig, neben viel  $\beta$ -Phenäthylacetat (v. BRAUN, BARTSCH, B. 46, 3055). Aus Essigsäure-äthylester und  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot MgI$  in Äther (MARSHALL, Soc. 107, 523). —  $K_p$ : 222° (geringe Zersetzung) (v. B., B.);  $K_{p_{11}}$ : 105—108° (M.). — Hydrolyse zu Methylphenylcarbinol durch alkoh. Kalilauge: M. Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther oder Essigsäure entstehen Äthylcyclohexan und Essigsäure (VAVON, A. ch. [9] 1, 185).

Saurer Bernstein säureester des Methyl-phenyl-carbinols  $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt Methylphenylcarbinol mit Bernsteinsäureanhydrid auf 115° (PICKARD, KENYON, Soc. 99, 59). — Blättchen (aus Petroläther). F: 60—61°.

Allophenäthylsäure- $\alpha$ -phenäthylester  $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Methylphenylcarbinol in der Kälte (BÉHAL, Bl. [4] 25, 479). — F: 181,5°. Löslichkeit bei 19°: 0,68 g in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol, 0,016 g in 100 cm<sup>3</sup> Äther.

4-Chlor-1<sup>1</sup>-oxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[4-chlor-phenyl]-carbinol,  $\alpha$ -[4-Chlor-phenyl]-äthylalkohol  $C_8H_9OCl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Chlor-acetophenon und Natriumäthylat in Alkohol im Autoklaven bei 130—140°, neben anderen Verbindungen (GASTALDI, CHERCHI, G. 45 II, 272). — Flüssigkeit.  $K_{p_{11}}$ : 140—142°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 93°.

1<sup>1</sup>-Chlor-1<sup>1</sup>-oxy-1-äthyl-benzol, Chlormethyl-phenyl-carbinol,  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -phenyl-äthylalkohol  $C_8H_9OCl = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . B. Aus Chloracetaldehyd und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Äther (SPÄTH, M. 36, 6). —  $K_{p_{10}}$ : 112—114°. — Liefert mit Natriumäthylat hauptsächlich Phenyl-äthylenoxyd neben wenig 1<sup>1</sup>-Oxy-1<sup>1</sup>-äthoxy-1-äthyl-benzol.

4,1<sup>1</sup>-Dichlor-1<sup>1</sup>-oxy-1-äthyl-benzol, Chlormethyl-[4-chlor-phenyl]-carbinol,  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -[4-chlor-phenyl]-äthylalkohol  $C_8H_7OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . B. Aus 4-Chlor-phenylmagnesiumbromid und Chloracetaldehyd in der Kälte (SPÄTH, M. 35, 472). — Brennend süß schmeckendes Öl.  $K_{p_{10}}$ : 145—147°. — Liefert mit Natriummethylat in Methanol [4-Chlor-phenyl]-äthylenoxyd(?) [aromatisch riechende Flüssigkeit;  $K_{p_{15}}$ : 102—103°] (Sp., M. 36, 11). Liefert mit p-Tolyl-magnesiumbromid bei 130—140° 4'-Chlor-4-methyl-stilben (Sp., M. 35, 473).

**1<sup>1</sup>.1<sup>1</sup>.1<sup>1</sup>-Trichlor-1<sup>1</sup>-oxy-1-äthyl-benzol**, Trichlormethyl-phenyl-carbinol,  $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -phenyl-äthylalkohol  $C_8H_5OCl_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$  (*S.* 476). *B.* Aus Chloral und Phenylmagnesiumbromid in Äther (JOZTSCH, *JK.* 34, 96). —  $Kp_{15}$ : 144—146° (*J.*). — Spaltet beim Erhitzen in  $CO_2$ -Atmosphäre auf ca. 75° Chlorwasserstoff ab unter Bildung geringer Mengen  $\omega$ , $\omega$ -Dichlor-acetophenon (?) (KÖRTZ, *J. pr.* [2] 90, 303). Beim Erhitzen mit Triäthylamin in der Bombe auf ca. 120° entstehen in geringer Menge Chloroform und Benzaldehyd (*K.*).

**1<sup>1</sup>-Brom-1<sup>1</sup>-methoxy-1-äthyl-benzol**, [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -methoxy-äthyl]-benzol  $C_9H_{11}OBr = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2Br$ . *B.* Aus Methyl- $\alpha$ -chlor- $\beta$ -brom-äthyl]-äther und Phenylmagnesiumbromid in Äther (MADINAVEITIA, *Bl.* [4] 25, 602). —  $Kp_{15}$ : 125—127°.

**1<sup>1</sup>-Brom-1<sup>1</sup>-äthoxy-1-äthyl-benzol**, [ $\beta$ -Brom- $\alpha$ -äthoxy-äthyl]-benzol  $C_{10}H_{13}OBr = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2Br$ . *B.* Durch Erhitzen von Bromacetal mit Phenylmagnesiumbromid in Äther auf 110° (SPÄTH, *M.* 35, 467). —  $Kp_{10}$ : 113—116°. — Beim Erhitzen mit *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf 120° und Kochen des Reaktionsproduktes mit ca. 50%iger Schwefelsäure entsteht 4-Methyl-stilben.

**1<sup>1</sup>-Jod-1<sup>1</sup>-oxy-1-äthyl-benzol**, Jodmethyl-phenyl-carbinol,  $\beta$ -Jod- $\alpha$ -phenyl-äthylalkohol  $C_8H_9OI = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2I$  (*S.* 476). Gibt beim Erhitzen mit Trimethylamin in Benzol im Rohr auf 100° Acetophenon und Trimethyl- $[\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-ammoniumjodid; mit Dimethylbenzylamin entsteht bei Zimmertemperatur vorwiegend Acetophenon neben Dimethyl-benzyl- $[\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-ammoniumjodid (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] 15, 277).

**1<sup>1</sup>-Jod-1<sup>1</sup>-methoxy-1-äthyl-benzol**, [ $\beta$ -Jod- $\alpha$ -methoxy-äthyl]-benzol  $C_9H_{11}OI = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2I$  (*S.* 477). Liefert beim Erhitzen mit ca. 3 Mol Dimethylamin in Benzol im Rohr das Hydrojodid des Dimethyl- $[\beta$ -methoxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-amins (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] 13, 978).

**4-Nitro-1<sup>1</sup>-oxy-1-äthyl-benzol**, Methyl-[4-nitro-phenyl]-carbinol,  $\alpha$ -[4-Nitro-phenyl]-äthylalkohol  $C_8H_9O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Das Acetat entsteht neben dem Acetat des  $\beta$ -[4-Nitro-phenyl]-äthylalkohols (Hauptprodukt) aus 4-Nitro-1- $[\beta$ -chlor-äthyl]-benzol mit Natriumacetat in Eisessig; das Acetat liefert bei der Verseifung  $\alpha$ -[4-Nitro-phenyl]-äthylalkohol (*v. BRAUN, BARTSCH, B.* 46, 3053). — Dickes Öl.  $Kp_{16}$ : 158°. — Liefert bei der Oxydation mit  $CrO_3$  *p*-Nitro-benzoesäure. — Das Phenylurethan schmilzt bei 205—206°.

**4-Nitro-1<sup>1</sup>-acetoxy-1-äthyl-benzol**, 4-Nitro- $\alpha$ -phenäthylacetat  $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . *B. s. o.* bei  $\alpha$ -[4-Nitro-phenyl]-äthylalkohol. — Schwach süßlich riechende Flüssigkeit.  $Kp_{16}$ : 161—163° (*v. BRAUN, BARTSCH, B.* 46, 3053).

**1<sup>1</sup>-Nitro-1<sup>1</sup>-oxy-1-äthyl-benzol**, Nitromethyl-phenyl-carbinol,  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -phenyl-äthylalkohol  $C_8H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2NO_2$  (*S.* 477).  $Kp_{15}$ : 163—165° (Zers.) (ROSENMUND, *B.* 46, 1038). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Aluminiumamalgam in wäßrig-alkoholischer Essigsäure oder verd. Alkohol entsteht Aminomethyl-phenyl-carbinol (*R., B.* 46, 1045; *D. R. P.* 244321; *C.* 1912 I, 961; *Frdl.* 10, 1234).

**1<sup>1</sup>-Nitro-1<sup>1</sup>-methoxy-1-äthyl-benzol**  $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2NO_2$  (*S.* 477).  $Kp_{15}$ : 140—141° (ROSENMUND, *B.* 46, 1038; *D. R. P.* 244321; *C.* 1912 I, 961; *Frdl.* 10, 1234). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und wäßrig-alkoholischer Essigsäure entsteht der Methyläther des Aminomethyl-phenyl-carbinols (*R.*).

**5. 1<sup>1</sup>-Oxy-1-äthyl-benzol**, Benzylcarbinol,  $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol  $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S.* 478). *V.* Frei und verestert im äther. Öl der Blüten von *Michelia champaca* L. (BROOKS, *Am. Soc.* 33, 1764). In sehr geringer Menge im Réunion-Geranumöl (SCHIMMEL & Co., *C.* 1910 II, 1756). — *B.* Bei der Reduktion von Phenylacetaldehyd mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (SKITA, RITTER, *B.* 43, 3398), mit Wasserstoff unter 5 Atmosphären Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Palladium in wäßrig-alkoholischer Lösung (SK., *R., B.* 43, 3398) oder mit Wasserstoff in Essigsäure in Gegenwart von kolloidalem Platin (SK., *B.* 43, 1494). Durch Einw. gärender Hefe auf Phenylacetaldehyd in neutraler Lösung (NEUBERG, WELDE, *Bio. Z.* 62, 480). In geringer Menge bei der elektrolytischen Reduktion von Phenylelessigsäure in 75%iger Schwefelsäure bei 70° an einer Blei-Kathode und Verseifung des entstandenen  $\beta$ -Phenyl-äthylesters der Phenylelessigsäure (MARIE, MARQUIS, BIRENSTOCK, *Bl.* [4] 25, 513). Beim Eintropfen der alkoh. Lösung von Phenylelessigsäure-äthylester in eine Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak bei —80° bis —50° und Zersetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Wasser (CHABLAY, *C. r.* 156, 1022; *A. ch.* [9] 8, 217). Durch Kochen des Sulfats des  $\beta$ -Phenyl-äthylamins mit  $NaNO_2$ -Lösung (WOHL, BERTHOLD, *B.* 43, 2184). —  $D^4_{20}$ : 1,023;  $D^4_{25}$ : 1,003 (DUNSTON, HILDITCH, THOLE, *Soc.* 103, 141). Viscosität bei 25°: 0,0758 g/cmsec, bei 50°: 0,0319 g/cmsec (*D., H., TH.*).



$n_D^{20}$ : 1,5292;  $n_D^{25}$ : 1,5337;  $n_D^{30}$ : 1,5452 (COTTON, MOUTON, A. ch. [8] 28, 214). Magnetische Doppelbrechung: C., M. Löslichkeit in wäBr. Lösungen verschiedener organischer Salze: NEUBERG, Bio. Z. 78, 123. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 380° zu Äthylbenzol reduziert (SABATIER, MURAT, C. r. 158, 762). Gibt mit rauchender HCl bei 140° (v. BRAUN, DEUTSCH, B. 45, 1268) oder mit  $SOCl_2$  in Gegenwart von Diäthylanilin, zuletzt unter Erwärmen (DARENS, C. r. 152, 1316)  $\beta$ -Chlor-äthyl-benzol. Gibt beim Erhitzen mit Methionsäuredichlorid auf 165° vorwiegend Di- $\beta$ -phenäthyl-äther (SCHROETER, A. 418, 202). — Wird im Organismus des Menschen und des Hundes zu Phenyllessigsäure oxydiert (TRIETVELDER, SCHREMPF, C. 1917 II, 238).  $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol liefert in der künstlich durchbluteten Kaninchenleber Phenyllessigsäure (GUGGENHEIM, LÖFFLER, Bio. Z. 72, 335). — Das Phenylurethan schmilzt bei 79,5° (Brooks, Am. Soc. 33, 1767), 79–80° (Wohl, BEUTHOLD, B. 43, 2184). Nachweis als Phthalsäure-[p-nitro-benzylester]- $\beta$ -phenäthylester (F: 84,3°): REDD, Am. Soc. 39, 1252.

1<sup>a</sup>-Methoxy-1-äthyl-benzol, Methyl- $\beta$ -phenäthyl-äther  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 479). B. Aus Benzylmagnesiumchlorid und Chlordimethyläther in Äther (MADINAVITIA, Bl. [4] 25, 604). Entsteht anscheinend in geringer Menge beim Erhitzen von Benzylmagnesiumchlorid mit Formaldehyddimethylacetal auf 150° (TSCHITSCH BABIN, JELGASIN, ZK. 46, 807; B. 47, 1848). — Kp: 185–187°; Kp<sub>25</sub>: 100–105° (M.). — Gibt beim Erhitzen mit  $PCl_5$   $\beta$ -Chlor-äthyl-benzol (M.).

Di- $\beta$ -phenäthyl-äther  $C_{14}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Bis-[chloromethyl]-äther und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (ZELTNER, TARASSOFF, B. 43, 943). Aus  $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol und Methionsäuredichlorid bei 165° (SCHROETER, A. 418, 202). — Veilchenblau fluoreszierende Flüssigkeit. Kp<sub>20</sub>: 194–195° (Z., T.); Kp<sub>5</sub>: 175–176° (SCH.). D<sub>20</sub>: 1,0178 (SCH.).

1<sup>a</sup>-Acetoxy-1-äthyl-benzol,  $\beta$ -Phenäthylacetat  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 479). B. Bei der Reduktion von Styrylacetat mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Alkohol unter 1 Atm. Überdruck (SKITA, W. A. MEYER, B. 45, 3584). — Kp<sub>25</sub>: 118–120° (SK., B. 48, 1694). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Essigsäure in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 3 Atmosphären Überdruck  $\beta$ -Cyclohexyl-äthylalkohol (SK., B. 48, 1694).

Tiglinsäure- $\beta$ -phenäthylester  $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol und Tiglinsäurechlorid in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (SCHIDMANN & Co., C. 1913 II, 1923). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>2</sub>: 139–140°. D<sub>20</sub>: 1,0257.

Carbamidsäure- $\beta$ -phenäthylester  $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Neben Allophansäure- $\beta$ -phenäthylester beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in abgekühlten  $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol (BÉHAL, Bl. [4] 25, 480). — F: 90°.

Allophansäure- $\beta$ -phenäthylester  $C_{10}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. s. bei Carbamidsäure- $\beta$ -phenäthylester. — F: 186° (BÉHAL, Bl. [4] 25, 479). Löslichkeit bei 17°: 0,08 g in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol, 0,033 g in 100 cm<sup>3</sup> Äther.

1<sup>a</sup>-Jod-1<sup>a</sup>-oxy-1-äthyl-benzol,  $\beta$ -Jod- $\beta$ -phenyl-äthylalkohol  $C_9H_9OI = C_6H_5 \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 479). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester; 2 g lösen sich in 100 cm<sup>3</sup> siedendem Petroläther (TIEFFENAU, FOURNEAU, Bl. [4] 13, 975). — Gibt mit 3 Mol Dimethylamin in Benzol in der Kälte das Hydrojodid des Dimethylaminomethyl-phenyl-carbinols (T., F., Bl. [4] 13, 976). Mit Trimethylamin in Benzol erhält man Phenylacetaldehyd und Trimethyl-[ $\alpha$ -oxymethyl-benzyl]-ammoniumjodid (T., F., Bl. [4] 15, 279), mit Dimethylbenzylamin vorwiegend Dimethyl-benzyl-[ $\alpha$ -oxymethyl-benzyl]-ammoniumjodid neben etwas Acetophenon (T., F., Bl. [4] 15, 280).

4-Nitro-1<sup>a</sup>-oxy-1-äthyl-benzol,  $\beta$ -[4-Nitro-phenyl]-äthylalkohol  $C_9H_9O_2N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Das Acetat entsteht neben dem Acetat des  $\alpha$ -[4-Nitro-phenyl]-äthylalkohols (Nebenprodukt) aus 4-Nitro-1-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-benzol mit Natriumacetat in Eisessig; das Acetat liefert bei der Verseifung  $\beta$ -[4-Nitro-phenyl]-äthylalkohol (v. BRAUN, BARTSCH, B. 46, 3053).  $\beta$ -[4-Nitro-phenyl]-äthylalkohol entsteht aus dem Hydrochlorid des  $\beta$ -[4-Nitro-phenyl]-äthylamins und  $KNO_3$  in sehr verd. Schwefelsäure (F. EHRlich, FISCHMUKA, B. 45, 2432). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin + wenig Äther-Alkohol). F: 64° (E., P.). Kp<sub>25</sub>: 177° (v. B., B.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° 4-Nitro-1-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-benzol (v. B., B.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 127–128° (v. B., B.).

4-Nitro-1<sup>a</sup>-acetoxy-1-äthyl-benzol, 4-Nitro- $\beta$ -phenäthylacetat  $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. s. o. bei  $\beta$ -[4-Nitro-phenyl]-äthylalkohol. — Kp<sub>25</sub>: 189° (v. BRAUN, BARTSCH, B. 46, 3053).

**2.4.6-Trinitro-1<sup>a</sup>-oxy-1-äthyl-benzol**,  $\beta$ -[2.4.6-Trinitro-phenyl]-äthylalkohol  $C_8H_7O_3N_3 = (O_2N)_3C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-toluol beim Kochen mit Formaldehyd in schwach alkal. Lösung (VENDER, *G.* 45 II, 97). — Erst süß, dann bitter schmeckende hellgelbe Nadeln (aus Benzol, Toluol oder Wasser). *F.*: 112°. Leicht löslich in Benzol, schwer in heißem Wasser. Leicht löslich in Salpetersäure (*D.*: 1,40).

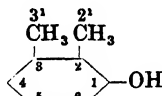
**2.4.6-Trinitro-1<sup>a</sup>-acetoxy-1-äthyl-benzol**, 2.4.6-Trinitro- $\beta$ -phenäthylacetat  $C_{10}H_9O_5N_3 = (O_2N)_3C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -[2.4.6-Trinitro-phenyl]-äthylalkohol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (VENDER, *G.* 45 II, 98). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 98°.

**Salpetersäure- $\beta$ -(2.4.6-trinitro-phenyl)-äthylester**  $C_8H_7O_5N_4 = (O_2N)_3C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$ . *B.* Beim Eintragen von  $\beta$ -[2.4.6-Trinitro-phenyl]-äthylalkohol in Salpeterschwefelsäure bei 30–35° (VENDER, *G.* 45 II, 98). — Citronengelbe Krystalle (aus Toluol). *F.*: 83°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. Bräunt sich am Licht.

**$\beta$ -Phenyl-äthylmercaptan**  $C_8H_{10}S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ . *B.* Aus Dithiocarbamidsäure- $\beta$ -phenäthylester beim Erhitzen unter vermindertem Druck oder beim Erwärmen mit Natronlauge und folgenden Ansäuern (v. BRAUN, *B.* 45, 1564). — Widerwärtig riechende Flüssigkeit. *Kp.*<sub>23</sub>: 105°.

**Dithiokohlensäure- $\beta$ -phenäthylester-amid**, Dithiocarbamidsäure- $\beta$ -phenäthylester  $C_8H_{11}NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Phenäthylbromid und dithiocarbamidsaurem Ammonium in Alkohol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* 45, 1564). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). *F.*: 66°. — Zerfällt beim Erhitzen unter vermindertem Druck oder beim Erwärmen mit Natronlauge in  $\beta$ -Phenyl-äthylmercaptan und Rhodanwasserstoffsäure.

**6. 3-Oxy-1.2-dimethyl-benzol**, **2.3-Dimethyl-phenol**, *vic. o-Xylenol*  $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_4 \cdot OH$ . *Stellungsbezeichnung* in den von „vic.-o-Xylenol“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.



**5-Brom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol**, **5-Brom-vic.-o-xylenol**  $C_8H_9OBr = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot OH$ . Ist identisch mit der von CROSSLEY, LE SUEUR (*Soc.* 83, 116, 128) als Brom-oxy-dimethyl-benzol (*Hptw.*, *S.* 498) beschriebenen Verbindung (Cr., *Soc.* 103, 2179). — *B.* Neben 6-Brom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol und anderen Produkten beim Erhitzen von 3.4-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Cr., *Soc.* 103, 2179; Cr., RENOUF, *Soc.* 105, 172). Neben 4.5-Dibrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol und anderen Produkten beim Erhitzen von 3.4-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit alkoh. Kalilauge (Cr.; Cr., R., *Soc.* 105, 171). Aus 3-Oxy-5-amino-1.2-dimethyl-benzol durch Diazotieren und Ersatz der Diazogruppe durch Brom (Cr., *Soc.* 103, 2181). — *F.*: 84°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert mit Brom 4.5.6-Tribrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol (Cr., LE SUEUR, *Soc.* 83, 128; Cr., R., *Soc.* 105, 166).

**4.5-Dibrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol**, **5.6-Dibrom-vic.-o-xylenol**  $C_8H_7OBr_2 = (CH_3)_2C_6H_3Br_2 \cdot OH$ . Ist identisch mit der von CROSSLEY, LE SUEUR (*Soc.* 83, 127) als Dibrom-oxy-dimethyl-benzol (*Hptw.*, *S.* 499) beschriebenen Verbindung (Cr., SMITH, *Soc.* 103, 989). — *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 3.4-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit alkoh. Kalilauge (Cr., RENOUF, *Soc.* 105, 171). Aus 4.5-Dibrom-3-amino-1.2-dimethyl-benzol durch Diazotieren und Verkochen (Cr., SMITH, *Soc.* 103, 991). — *F.*: 97°. — Mit Brom in Chloroform entsteht 4.5.6-Tribrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol (Cr., LE SUEUR, *Soc.* 83, 127; Cr., Sm.).

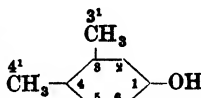
**4.5-Dibrom-3-acetoxy-1.2-dimethyl-benzol**, **[5.6-Dibrom-2.3-dimethyl-phenyl]-acetat**  $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = (CH_3)_2C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man erhitzt 4.5-Dibrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol mit Acetylchlorid und Acetanhydrid (CROSSLEY, SMITH, *Soc.* 103, 991). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 78°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol.

**4.5.6-Tribrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol**, **4.5.6-Tribrom-vic.-o-xylenol**  $C_8H_5OBr_3 = (CH_3)_2C_6H_2Br_3 \cdot OH$  (*S.* 480). Ist identisch mit der von CROSSLEY, LE SUEUR (*Soc.* 83, 128) als Tribrom-oxy-dimethyl-benzol vom Schmelzpunkt 182–183° (*Hptw.*, *S.* 499) beschriebenen Verbindung (Cr., SMITH, *Soc.* 103, 991). — *F.*: 185° (Cr., Sm.).

**4.5.6-Tribrom-3-acetoxy-1.2-dimethyl-benzol**, **[4.5.6-Tribrom-2.3-dimethyl-phenyl]-acetat**  $C_{10}H_7O_3Br_3 = (CH_3)_2C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 4.5.6-Tribrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol mit Acetanhydrid (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 105, 176). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). *F.*: 120°.

**5-Nitro-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 5-Nitro-vic.-o-xylenol**  $C_8H_7O_2N = (CH_3)_2C_6H_4(NO_2) \cdot OH$ . B. Aus 5-Nitro-3-amino-1.2-dimethyl-benzol durch Diazotieren und Verkothen (CROSSLEY, Soc. 103, 2180). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol oder Chloroform). — F: 109°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Petroläther. — Liefert in Alkohol bei der Reduktion mit einer gesättigten wäßr. Lösung von  $Na_2S_2O_4$  3-Oxy-5-amino-1.2-dimethyl-benzol.

**7. 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol, 3.4-Dimethyl-phenol, asymm. o-Xylenol**  $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$  (S. 480). Stellungsbezeichnung in den von „asymm. o-Xylenol“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — V. Findet sich im Torfkoksteer (BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, Z. ang. Ch. 27, 72). —  $D_4^{25}$ : 1,023; Dielektr.-Konst. bei 16,8°: 4,8 ( $\lambda = 60$  cm) (DOBROSSERDOW, Ж. 43, 118; C. 1911 I, 954). Thermische Analyse des Systems mit  $H_2SO_4$  s. u. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  in Wasser bei 25°:  $0,52 \times 10^{-10}$  (ermittelt aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Gegenwart der Natriumverbindung von asymm. o-Xylenol) (BOYD, Soc. 107, 1540). — Gibt beim Kochen mit Chloroform und Natronlauge 6-Oxy-2.3-dimethyl-benzaldehyd und 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzaldehyd (CLAYTON, Soc. 97, 1404). Beim Kochen mit Chloressigsäure und 25%iger Natronlauge entsteht [3.4-Dimethyl-phenoxy]-essigsäure (GLUUD, BREUER, C. 1919 I, 626). Geschwindigkeit der Reaktion der Natriumverbindung des asymm. o-Xylenols mit Äthylenoxyd in 98%igem Alkohol bei 70,4°: BOYD, THOMAS, Soc. 115, 1242. Gibt mit Indoxyl in Gegenwart eines Oxydationsmittels in saurer Lösung eine violette Färbung (JOLLES, H. 87, 311). — Durch thermische Analyse wurde die Existenz folgender Verbindungen nachgewiesen:  $2C_8H_{10}O + H_2SO_4$ . F: 70° (KENDALL, CARPENTER, Am. Soc. 36, 2507). —  $C_8H_{10}O + H_2SO_4$ . F: 90° (K., C.).



**4-Phenoxy-1.2-dimethyl-benzol, 3.4-Dimethyl-diphenyläther**  $C_{14}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Durch Destillation von asymm. o-xytol-sulfonsaurem Natrium mit Kaliumphenolat unter vermindertem Druck (NOLLAU, DANIELS, Am. Soc. 36, 1888). — Angenehm riechende Nadeln. F: 35—37°.  $Kp_{760}$ : 104—105° (korr.).

**4-[ $\beta$ -Oxy-äthoxy]-1.2-dimethyl-benzol, Äthylenglykol-mono-[3.4-dimethyl-phenyl]-äther**  $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus der Natriumverbindung des 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzols und Äthylenoxyd in 98%igem Alkohol bei 70,4° (BOYD, THOMAS, Soc. 115, 1242). — Öl.  $Kp_{18}$ : 159°.

**[3.4-Dimethyl-phenoxy]-essigsäure**  $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol mit Chloressigsäure und 25%iger Natronlauge (GLUUD, BREUER, C. 1919 I, 626). — Nadeln (aus Benzol), Platten (aus Alkohol + Aceton). F: 162,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, sonst schwer löslich.

**5-Brom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 6-Brom-asymm.-o-xylenol**  $C_8H_7OBr = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot OH$ . B. Aus 4-Oxy-5-amino-1.2-dimethyl-benzol durch Diazotieren und Austausch der Diazogruppe gegen Brom (CROSSLEY, BARTLETT, Soc. 103, 1299). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**6-Brom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 5-Brom-asymm.-o-xylenol**  $C_8H_7OBr = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot OH$ . B. Durch Einw. von  $PBr_5$  auf Dimethyldihydroresorcin (Hptw. Bd. VII, S. 559), neben 5-Brom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol und 4.5-Dibrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol (CROSSLEY, SMITH, Pr. chem. Soc. 28 [1913], 333; CR., BARTLETT, Soc. 103, 1297; CR., Soc. 103, 2179). Beim Erhitzen von 3.4-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5), neben 5-Brom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol und anderen Produkten (CR., RENOUF, Soc. 105, 172). Aus 6-Brom-4-amino-1.2-dimethyl-benzol durch Diazotieren und Verkothen (CR., B., Soc. 103, 1301). — Nadeln (aus Petroläther). F: 103°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester. — Mit Brom in Chloroform entsteht 3.5.6-Tribrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (CR., SM.; CR., B.).

**3.5.6-Tribrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.5.6-Tribrom-asymm.-o-xylenol**  $C_8H_5OBr_3 = (CH_3)_2C_6H_2Br_3 \cdot OH$  (S. 482). B. Aus 6-Brom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol und Brom in Chloroform (CROSSLEY, BARTLETT, Soc. 103, 1301). — F: 172—173°.

**5-Nitro-4-methoxy-1.2-dimethyl-benzol, Methyl-[6-nitro-3.4-dimethyl-phenyl]-äther**  $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol und Dimethylsulfat (CAIN, SIMONSEN, Soc. 105, 163). — Bläßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 79°. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr bei 170—180° 5-Nitro-4-methoxyphthalsäure und geringe Mengen 5 (oder 4)-Nitro-4 (oder 5)-methoxy-2-methyl-benzoesäure.

**3.6-Dinitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 2.6-Dinitro-asymm.-o-xylenol**  $C_8H_7O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$  (S. 484). B. Durch Einw. von Stickoxyden auf die aus asymm. o-Xylenol

und starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhaltene Lösung (DATTA, VARMA, *Am. Soc.* 41, 2042). — F: 125—126°.

8. **1-Oxy-1,2-dimethyl-benzol, o-Tolyl-carbinol, o-Tolubenzylalkohol**  $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

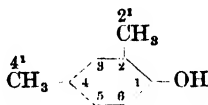
Di-o-tolubenzyl-äther, Di-o-xylyl-äther  $C_{16}H_{18}O = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2O$ . B. Aus Dibromdimethyläther und o-Tolylmagnesiumbromid in Äther (ZELTNER, TARASSOFF, *B.* 43, 944; PAWLOWSKI, *Ж.* 43, 216; *C.* 1911 I, 1852). — Erstarrt nicht bis —25° (P.).  $Kp_{760}$ : 201° bis 203°;  $D_4^{20}$ : 1,0219;  $n_D^{20}$ : 1,5578 (P.; Z., T.). — Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (P.). Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im Rohr o-Xylylbromid (P.), beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) im Rohr auf 125° o-Xylyljodid (P.; Z., T.).

Di-o-tolubenzyl-disulfid, Di-o-xylyl-disulfid  $C_{16}H_{18}S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von o-Tolubenzylrhodanid mit alkoh. Ammoniak (STRZELECKA, *C.* 1910 II, 1135). — Blätter. F: 83—85°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

9. **2-Oxy-1,3-dimethyl-benzol, 2,6-Dimethyl-phenol, vic.-m-Xylenol**  $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$ .

2-Äthoxy-1,3-dimethyl-benzol, Äthyl-[2,6-dimethyl-phenyl]-äther  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 485).  $Kp$ : 195,5—196,5° (korr.);  $D_4^{15}$ : 0,9420;  $n_D^{15}$ : 1,4934;  $n_D^{15,0}$ : 1,497;  $n_D^{15,0}$ : 1,5078;  $n_D^{15,0}$ : 1,5167 (v. AUWERS, *A.* 415, 156).

10. **4-Oxy-1,3-dimethyl-benzol, 2,4-Dimethyl-phenol, asymm. m-Xylenol**  $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$  (S. 486). Stellungsbezeichnung in den von „asymm. m-Xylenol“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — V. Zum Vorkommen im Steinkohlenvakuumteer vgl. PICTET, *A. ch.* [9] 10, 286. Eine Verbindung, die nach den angegebenen Daten asymm. m-Xylenol oder p-Xylenol ist, findet sich im Torfkoksteer (BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, *Z. ang. Ch.* 27, 72). — Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  in Wasser bei 25°:  $0,34 \times 10^{-10}$  (ermittelt aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Gegenwart der Natriumverbindung des asymm. m-Xylenols) (BOYD, *Soc.* 107, 1540). — Gibt beim Kochen mit Chloressigsäure und 25%iger Natronlauge [2,4-Dimethylphenoxy]-essigsäure (GLUUD, BREUER, *C.* 1919 I, 626). Liefert mit 1 Mol N,2,4-Trichloracetanilid in Eisessig nach Zusatz von  $\frac{1}{20}$  Mol HCl im Dunkeln bei 15° 5-Chlor-4-oxy-1,3-dimethyl-benzol (ORTON, KING, *Soc.* 99, 1191). Geschwindigkeit der Reaktion der Natriumverbindung des asymm. m-Xylenols mit Äthylendioxyd in 98%igem Alkohol bei 70,4°: BOYD, THOMAS, *Soc.* 115, 1242.



4-Methoxy-1,3-dimethyl-benzol, Methyl-[2,4-dimethyl-phenyl]-äther  $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 486). B. Beim Leiten eines Gemisches aus 4-Oxy-1,3-dimethylbenzol und Methanol über  $ThO_2$  bei 400—420° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 361). —  $D_4^{15,0}$ : 0,9691;  $n_D^{15,0}$ : 1,5130;  $n_D^{15,0}$ : 1,517;  $n_D^{15,0}$ : 1,5297;  $n_D^{15,0}$ : 1,5402 (v. AUWERS, *A.* 415, 156).

4-Äthoxy-1,3-dimethyl-benzol, Äthyl-[2,4-dimethyl-phenyl]-äther  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Oxy-1,3-dimethyl-benzol durch Behandeln mit Natriumäthylat und Äthyljodid (v. AUWERS, *A.* 415, 156). —  $Kp$ : 202—203°.  $D_4^{15,0}$ : 0,9488.  $n_D^{15,0}$ : 1,5030;  $n_D^{15,0}$ : 1,507;  $n_D^{15,0}$ : 1,5187;  $n_D^{15,0}$ : 1,5287.

4-[β-Oxy-äthoxy]-1,3-dimethyl-benzol, Äthylenglykol-mono-[2,4-dimethyl-phenyl]äther  $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus der Natriumverbindung des 4-Oxy-1,3-dimethyl-benzols und Äthylendioxyd in 98%igem Alkohol bei 70,4° (BOYD, THOMAS, *Soc.* 115, 1243). — Krystalle (aus Petroläther). F: 57°.

Isovaleriansäure-[2,4-dimethyl-phenylester]  $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus 4-Oxy-1,3-dimethyl-benzol und Isovalerylchlorid (EINHORN, *C.* 1916 I, 208). —  $Kp_{640}$ : 202—203°.

[2,4-Dimethyl-phenoxy]-essigsäure  $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 4-Oxy-1,3-dimethyl-benzol mit Chloressigsäure und 25%iger Natronlauge (GLUUD, BREUER, *C.* 1919 I, 626). — Nadelchen (aus Benzol). F: 141,6°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in  $CS_2$  und Wasser in der Wärme.

5-Chlor-4-oxy-1,3-dimethyl-benzol, 6-Chlor-asymm.-m-xylenol  $C_8H_9OCl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 488). B. Aus äquimolekularen Mengen 4-Oxy-1,3-dimethyl-benzol und N,2,4-Trichlor-acetanilid in Eisessig nach Zusatz von  $\frac{1}{20}$  Mol HCl im Dunkeln bei 15°

(ORTON, KING, *Soc.* 99, 1191). Entsteht neben 6-Chlor-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol und anderen Produkten, wenn man 2.4-Dimethyl-chinol  $\begin{matrix} CH_3 \\ HO > C < \begin{matrix} CH=CH \\ CH:C(CH_3) \end{matrix} > CO \end{matrix}$  in  $CO_2$ -Atmosphäre unter Kühlen mit rauchender Salzsäure versetzt und das Reaktionsgemisch im Rohr auf 100° erhitzt (BAMBERGER, REBER, *B.* 46, 793). Man diazotiert 4-Oxy-5-amino-1.3-dimethyl-benzol und ersetzt die Diazogruppe durch Chlor (B., R., *B.* 46, 798). — Phenolartig riechendes Öl. Erstarrt nicht bis  $-10^\circ$  (O., K.).  $Kp_{760}$ : 221—223° (O., K.);  $Kp_{17}$ : 100—101° (B., R.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser (B., R.). — Gibt in Alkohol mit  $FeCl_3$  eine olivgrüne Färbung, die beim Erhitzen nach Braun umschlägt (B., R.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 129—130° (B., R.).

6-Chlor-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 5-Chlor-*asymm.-m-x*enol  $C_8H_7OCl = (CH_3)_2C_6H_4Cl \cdot OH$  (*S.* 488). *B.* Entsteht neben 5-Chlor-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol und anderen Produkten, wenn man 2.4-Dimethyl-chinol  $\begin{matrix} CH_3 \\ HO > C < \begin{matrix} CH=CH \\ CH:C(CH_3) \end{matrix} > CO \end{matrix}$  in  $CO_2$ -Atmosphäre unter Kühlen mit rauchender Salzsäure versetzt und dann im Rohr auf 100° erhitzt (BAMBERGER, REBER, *B.* 46, 795). Neben anderen Produkten beim Einleiten von HCl in eine Lösung von 2.4-Dimethyl-chinol in Eisessig bei 0° (B., R., *B.* 46, 802). Man diazotiert 6-Chlor-4-amino-1.3-dimethyl-benzol und verkocht das Reaktionsgemisch (B., R., *B.* 46, 802). — Nach Phenol riechende Nadeln (aus Ligroin oder Wasser). *F.*: 90—91°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Gasolin, löslich in siedendem Wasser. — Die alkoh. Lösung gibt mit  $FeCl_3$  eine tief olivgrüne Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser nach Blau und beim Erhitzen nach Rotbraun umschlägt.

5-Brom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 6-Brom-*asymm.-m-x*enol  $C_8H_7OBr = (CH_3)_2C_6H_4Br \cdot OH$  (*S.* 489). *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinol  $\begin{matrix} CH_3 \\ HO > C < \begin{matrix} CH=CH \\ CH:C(CH_3) \end{matrix} > CO \end{matrix}$  und Bromwasserstoffsäure (*D.*: 1,5) in  $CO_2$ -Atmosphäre auf dem Wasserbad (BAMBERGER, REBER, *B.* 46, 804). Entsteht neben 6-Brom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol und anderen Produkten, wenn man die Lösung von 2.4-Dimethyl-chinol in Eisessig bei 0° mit HBr sättigt, bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann erhitzt (B., R., *B.* 46, 810). Man diazotiert 4-Oxy-5-amino-1.3-dimethyl-benzol und ersetzt die Diazogruppe durch Brom (B., R., *B.* 46, 808). — Phenolartig riechendes Öl.  $Kp_{13}$ : 101—102°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, etwas löslich in kaltem Wasser. — Gibt mit Brom in Eisessig 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol. — Das Phenylurethan schmilzt bei 136,5—137°.

6-Brom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 5-Brom-*asymm.-m-x*enol  $C_8H_7OBr = (CH_3)_2C_6H_4Br \cdot OH$  (*S.* 489). *B.* Entsteht neben 5-Brom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol und anderen Produkten, wenn man die Lösung von 2.4-Dimethyl-chinol  $\begin{matrix} CH_3 \\ HO > C < \begin{matrix} CH=CH \\ CH:C(CH_3) \end{matrix} > CO \end{matrix}$  in Eisessig bei 0° mit HBr sättigt, bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann erhitzt (BAMBERGER, REBER, *B.* 46, 810). — Nach Phenol riechende Nadeln (aus Ligroin oder Wasser). *F.*: 76—76,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Gasolin. — Gibt mit  $FeCl_3$  in Alkohol eine olivgrüne Färbung, die beim Erwärmen in Rotbraun und bei Wasserzusatz in Blaugrün umschlägt.

2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.5.6-Tribrom-*asymm.-m-x*enol  $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2C_6H_4Br_3 \cdot OH$  (*S.* 489). *B.* Aus 5-Brom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol und Brom in Eisessig (BAMBERGER, REBER, *B.* 46, 806). — *F.*: 179,5—180°.

2.5.6-Tribrom-4-acetoxy-1.3-dimethyl-benzol, [3.5.6-Tribrom-2.4-dimethyl-phenyl]-acetat  $C_{12}H_9O_3Br_3 = (CH_3)_2C_6H_4Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S.* 489). *F.*: 121° (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 105, 177).

5-Nitro-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 6-Nitro-*asymm.-m-x*enol  $C_8H_7O_2N = (CH_3)_2C_6H_4(NO_2) \cdot OH$  (*S.* 490). *B.* Durch Einw. von Stickoxyden auf die *asymm.-m-x*enol und starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhaltene Lösung (DATTA, VARMA, *Am. Soc.* 41, 2042). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 72°.

4-Mercapto-1.3-dimethyl-benzol, 2.4-Dimethyl-phenylmercaptan, *asymm.-m-thio*xenol  $C_8H_{10}S = (CH_3)_2C_6H_4 \cdot SH$  (*S.* 491).  $Kp$ : 212—214° (unkorr.) (RUHEMANN, *B.* 46, 3390).

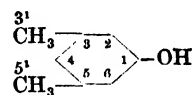
Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-tellurid  $C_{12}H_{14}Te = (CH_3)_2C_6H_4 \cdot Te \cdot C_6H_4(CH_3)_2$ . *B.* Man kocht 2.4-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid in absol. Äther mit Telluridbromid, zersetzt mit Eiswasser und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Kupferpulver auf 280° in  $CO_2$ -Atmosphäre; Reinigung über das Dibromid (LEDERER, *B.* 49, 341). — Dickflüssiges, gelbliches Öl. Erstarrt nicht in Kältemischung.  $Kp_{13}$ : 202—203°. —  $C_{12}H_{14}Te + HgCl_2$ . Krystalle (aus Eisessig). *F.*: ca. 110°. —  $C_{12}H_{14}Te + HgBr_2$ . Pulver. *F.*: ca. 99°. —  $C_{12}H_{14}Te + HgI_2$ . Gelbe Plättchen (aus Alkohol). *F.*: 107—108°.

**Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-telluroxyd**  $C_{16}H_{18}OTe = [(CH_3)_2C_6H_3]_2TeO$  und salzartige Derivate. *B.* Beim Erwärmen des Dibromids (s. u.) mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbade (LEDERER, *B.* 49, 343). — Krystalle (aus Chloroform + Benzin). *F.*: 216—217°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol und  $CS_2$ , fast unlöslich in Benzin und Petroläther, sehr wenig löslich in Wasser. —  $C_{16}H_{18}Cl_2Te = [(CH_3)_2C_6H_3]_2TeCl_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine äther. Lösung von Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-tellurid (L., *B.* 49, 342). Säulen (aus Chloroform + Methanol). *F.*: 187—188°. Löslich in Benzol, Chloroform und  $CS_2$ , wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. —  $C_{16}H_{18}Br_2Te = [(CH_3)_2C_6H_3]_2TeBr_2$ . *B.* Aus Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-tellurid und Brom in Äther (L.). Gelbe, chloroformhaltige Säulen (aus Chloroform + Alkohol). Das Lösungsmittelfreie Salz schmilzt bei 200—201°. Löslich in Chloroform und  $CS_2$ , fast unlöslich in Benzin, Petroläther und Alkohol. —  $C_{16}H_{18}I_2Te = [(CH_3)_2C_6H_3]_2TeI_2$ . *B.* Aus Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-tellurid und Jod in Äther (L.). Rubinrote Säulen (aus Benzol + absol. Äther). *F.*: 181° bis 182°. Löslich in Chloroform und  $CS_2$ , sehr wenig löslich in Alkohol, Benzin, Äther und Petroläther. —  $C_{32}H_{34}OCl_2Te_2 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2TeCl_2O$ . *B.* Aus dem Dichlorid (s. o.) und siedendem Wasser (L.). Nadeln. *F.*: 239—240°. Die wäßr. Lösung reagiert sauer.

**Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-telluroniumhydroxyd**  $C_{24}H_{28}OTe = [(CH_3)_2C_6H_3]_3Te \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht, wenn man 2.4-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid mit  $TeCl_4$  in Äther umsetzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser zerlegt und das erhaltene Gemisch von Chlorid und Bromid mit KI in siedender wäßriger Lösung behandelt (LEDERER, *B.* 49, 1388). —  $C_{24}H_{27}Te \cdot I$ . Nadeln (aus Wasser). *F.*: 208—209°. Leicht löslich in Chloroform und warmem Alkohol, schwer in Wasser. — Pikrat  $C_{24}H_{27}Te \cdot O \cdot C_6H_4O_6N_3$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 138—139°.

# 11. 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3.5-Dimethyl-phenol, symm. m-Xylenol $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$ (S. 492).

Stellungsbezeichnung in den von „symm. m-Xylenol“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Beim Leiten der Dämpfe von Acetylaceton und Aceton über  $CaO$  bei 400° (CARLINFANTI, GERMAIN, *R. A. L.* [5] 19 II, 239). Die Natriumverbindung des 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzols entsteht aus der Natriumverbindung des 4-Methyl-hepten-(3)-dions-(2.6) beim Erwärmen mit Natronlauge (BAEYER, PICCARD, *A.* 407, 340). 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzol entsteht beim Schmelzen des Kaliumsalzes der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(5) mit Kaliumhydroxyd (ARMSTRONG, WILSON, *Chem. N.* 83, 46). Beim Erhitzen eines Gemisches aus Dehydracetsäure (Syst. No. 2491) und  $CaO$  auf ca. 400° (C., G., *R. A. L.* [5] 19 II, 235). Zur Abscheidung des im Steinkohlenteeröl (SCHULZE, *B.* 20, 410) enthaltenen symm. m-Xylenols unterwirft man den bei 200—225° unter gewöhnlichem Druck siedenden Anteil der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck; aus der hierbei erhaltenen Fraktion vom  $Kp_{760}$ : 215—220° kristallisiert symm. m-Xylenol aus; Ausbeute ca. 5% des angewandten Teeröls (RASCHIG, D. R. P. 254716; *C.* 1913 I, 353; *Frdl.* 11, 180). — *F.*: 63—64° (C., G.), 65° (A., W.). — Gibt mit der äquimolekularen Menge Brom in Eisessig unter Kühlen 2-Brom-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol (v. AUWERS, BORSCHKE, *B.* 48, 1715; v. AU., B., WELLER, *B.* 54, 1296, 1310), mit der doppelten Menge Brom 2.4-Dibrom-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol (v. AU., B.), mit der dreifachen Menge Brom 2.4.6-Tribrom-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol (ANSELMINO, *B.* 35, 147; v. AU., B.). Bei der Einw. von  $NaNO_2$  und Säure entsteht 2-Nitroso-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol (Syst. No. 671a) (O. FISCHER, *B.* 34, 948; v. AU., B.). Gibt man die Lösung von symm. m-Xylenol in sehr wenig Alkohol zu  $NaNO_2$  in 30%iger Schwefelsäure bei 25—30° hinzu, so entstehen 2- und 4-Nitro-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol (v. AU., B.). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) entsteht 2.4.6-Trinitro-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol (BLANKSMA, *R.* 20, 422). Versetzt man eine Lösung von symm. m-Xylenol in gleichen Teilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) mit Salpetersäure (D: 1,415) und erwärmt auf dem Wasserbad, so entstehen 2.4.6-Trinitro-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol (Hauptprodukt) und 4.6-Dinitro-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(2) oder 2.6-Dinitro-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) (KNECHT, HIBBERT, *B.* 37, 3477). Symm. m-Xylenol gibt mit Schwefelsäuremonohydrat bei 100° oder mit Chlor-sulfonsäure 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) (RASCHIG, D. R. P. 283306; *C.* 1915 I, 926; *Frdl.* 12, 162). Gibt beim Kochen mit Chloroform und Natronlauge 4-Oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd und 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzaldehyd (v. AUWERS, BORSCHKE, *B.* 48, 1713). Herstellung künstlicher Harze durch Kondensation mit Trioxymethylen in der Hitze: Chem. Fabr. ALBERT und BEREND, D. R. P. 301374; *C.* 1919 IV, 918; *Frdl.* 13, 650. Beim Einleiten von  $HCl$  in ein Gemisch aus symm. m-Xylenol, wasserfreier Blausäure,  $AlCl_3$  und Benzol entstehen 4-Oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd (GATTERMANN, *A.* 857, 328) und 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzaldehyd (v. AUWERS, SAURWEIN, *B.* 55, 2379; LINDEMANN, *A.* 431, 276). Erwärmt man ein Gemisch aus 1 Mol symm. m-Xylenol, 4 Mol Acetylchlorid und ca. 6 Mol  $AlCl_3$  in  $CS_2$ , so entsteht 3-Oxy-1.5-dimethyl-2.4-diacetyl-benzol (v. AUWERS,



B. 48, 92; v. AU., BORSCHKE, B. 48, 1712). Symm. m-Xylenol gibt mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäuremethylester und Phosphorpentoxyd 2.3.5.7-Tetramethyl-chromon (SIMONIS, HEROVIC, B. 50, 787; vgl. BAKER, Soc. 1927, 2898). — Das Phenylurethan des symm. m-Xylenols schmilzt bei 148—149° (CARLINTANTI, GERMAIN, R. A. L. [5] 19 II, 237).

S. 492, Z. 3 v. u. statt „6.3'.6'.3'.1'-Tetraoxy-2.3.4.2'.3'.4'-hexamethyl-diphenylmethan (Syst. No. 597)“ lies „4.4'.3'.3'.1'-Tetraoxy-2.3.6.2'.3'.6'-hexamethyl-diphenylmethan (S. 1174)“.

5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol, Methyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-äther  $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 493). Reagiert mit Salpetersäure (D: 1,35) in Eisessig + konz. Schwefelsäure und wäbr.  $HClO_4$ -Lösung anscheinend analog wie Anisol (K. H. MEYER, BILLROTH, B. 52, 1485). Versetzt man eine Lösung von 1 Mol 5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol und 1 Mol Acetylchlorid in  $CS_2$  unter Kühlen mit ca. 1 Mol  $AlCl_3$  und bewahrt bei Zimmertemperatur auf, so entsteht 3-Methoxy-1.5-dimethyl-2-acetyl-benzol; beim Erwärmen mit der doppelten Menge  $AlCl_3$  entsteht 3-Oxy-1.5-dimethyl-2-acetyl-benzol; bei Anwendung von überschüssigem Acetylchlorid entsteht außerdem noch 3-Oxy-1.5-dimethyl-2.4-diacetyl-benzol (v. AUWERS, B. 48, 92; v. AU., BORSCHKE, B. 48, 1706).

5-Isopropoxy-1.3-dimethyl-benzol, Isopropyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-äther  $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus symm. m-Xylenol durch Erwärmen mit Natriumisopropylat und Isopropylbromid in Isopropylalkohol im Rohr auf 100° (v. AUWERS, BORSCHKE, B. 48, 1722). — Kp: 208—210°.

5-Allyloxy-1.3-dimethyl-benzol, Allyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-äther  $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$ . B. Aus symm. m-Xylenol beim Kochen mit Allylbromid und Natriumäthylat in absol. Alkohol (v. AUWERS, BORSCHKE, B. 48, 1723). — Kp<sub>11</sub>: 109°. — Lagert sich beim Erhitzen in 3-Oxy-1.5-dimethyl-2-allyl-benzol um.

5-Acetoxy-1.3-dimethyl-benzol, [3.5-Dimethyl-phenyl]-acetat  $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus symm. m-Xylenol und Eisessig in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (v. AUWERS, BORSCHKE, B. 48, 1708). — Kp<sub>15</sub>: 120°; Kp<sub>25</sub>: 130°. — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid 3-Oxy-1.5-dimethyl-2-acetyl-benzol (Hauptprodukt), 3-Oxy-1.5-dimethyl-2.4-diacetyl-benzol und symm. m-Xylenol.

5-Chloracetoxy-1.3-dimethyl-benzol, Chloressigsäure-[3.5-dimethyl-phenylester]  $C_{10}H_{11}O_2Cl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Aus symm. m-Xylenol und Chloracetylchlorid bei 130° (v. AUWERS, B. 48, 816). — Kp<sub>45</sub>: 175—177°; Kp<sub>15</sub>: 146—147°. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 135° 4.6-Dimethyl-cumaranon-(3).

2-Brom-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Brom-symm.-m-xylenol  $C_9H_9OBr = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot OH$ . B. Aus äquimolekularen Mengen symm. m-Xylenol und Brom in Eisessig unter Kühlen (v. AUWERS, BORSCHKE, B. 48, 1715; v. AU., B., WELLER, B. 54, 1296, 1310). — Nadeln (aus Ligroin oder Benzol). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger in Ligroin.

2.4-Dibrom-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.4-Dibrom-symm.-m-xylenol  $C_9H_7OBr_2 = (CH_3)_2C_6H_3Br_2 \cdot OH$ . B. Aus symm. m-Xylenol und 2 Mol Brom in Eisessig unter Kühlen (v. AUWERS, BORSCHKE, B. 48, 1716). — Krystalle (aus Petroläther). F: 73—74°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-Nitro-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Nitro-symm.-m-xylenol  $C_9H_9O_2N = (CH_3)_2C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . B. Aus symm. m-Xylenol in sehr wenig Alkohol und  $NaNO_2$  in 30%iger Schwefelsäure bei 25—30°, neben 4-Nitro-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol (v. AUWERS, BORSCHKE, B. 48, 1715). — Gelbliche Prismen (aus Ligroin). F: 107—108°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

4-Nitro-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 2-Nitro-symm.-m-xylenol  $C_9H_9O_2N = (CH_3)_2C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . B. s. bei 2-Nitro-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol. — Citronengelbe Nadeln (aus Ligroin oder verd. Methanol). F: 66° (v. AUWERS, BORSCHKE, B. 48, 1714). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Petroläther. Mit Wasserdampf flüchtig.

S-[3.5-Dimethyl-phenyl]-thioglykolsäure  $C_{10}H_{12}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man setzt diazotiertes symm. m-Xylidin mit Kaliumxanthogenat um, versetzt den Xanthogensäureester mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge und kocht das Reaktionsgemisch mit Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 242997; C. 1912 I, 454; *Frdl.* 10, 493). — Nadelchen. F: ca. 85°. — Beim Erhitzen mit 90%iger Schwefelsäure auf 150—160° entsteht Bis-[4.6-dimethyl-thionaphthen-(2)]-indigo (Syst. No. 2769).

12. Derivat eines m-Xylenols mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppe  $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$ .

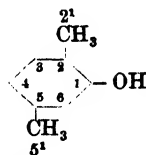
x-Mercapto-1.3-dimethyl-benzol, Dimethylphenyl-mercaptan, Thio-m-xylenol  $C_9H_{10}S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SH$ . B. In geringer Menge beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-cyclohexan mit Schwefel unter Druck auf 270—280°, neben anderen Produkten (FRIEDMANN,



C. 1916 II, 485; D. R. P. 296986; C. 1917 I, 717; *Frdl.* 13, 258). —  $K_{p_{20}}$ : 210—215°;  $K_{p_{11}}$ : 96—98°. —  $Hg(C_6H_5S)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

13. **2-Oxy-1.4-dimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-phenol, p-Xylenol**  $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_4 \cdot OH$  (S. 494). Stellungsbezeichnung in den von „p-Xylenol“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — V. Eine Verbindung, die nach den angegebenen Daten asymm. m-Xylenol oder p-Xylenol ist, findet sich im Torfkoksteer (BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, *Z. ang. Ch.* 27, 72). — B. Durch Kochen von 1.4-Dimethylcyclohexen-(1)-on-(6) mit Ferrichlorid in Eisessig (WALLACH, A. 397, 191). — F: 75° (W.). Thermische Analyse des Systems mit  $H_2SO_4$  s. unten. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°:  $0,48 \times 10^{-10}$  (ermittelt aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Gegenwart der Natriumverbindung von p-Xylenol) (BOYD, *Sec.* 107, 1540). — Gibt bei der Einw. von Brom 3.5-Dibrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol (AUWERS, ERCKLENTZ, A. 302, 114), 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol (JACOBSEN, B. 11, 26, 27, AU., E.) und *eso*-Dibrom-p-xylochinon (ZINCKE, BREITWIESER, B. 44, 180 Anm. 1). Gibt mit Jod in ammoniakalischer Lösung auf dem Wasserbad x-Jod-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 444). Gibt mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig 3-Nitro-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 5-Nitro-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol und p-Xylochinon (v. AUWERS, MICHAELIS, B. 47, 1289 Anm. 4). Gibt beim Erhitzen mit Quecksilberacetat in verd. Methanol x-Acetoxymercuri-2.5-dimethyl-phenol (Syst. No. 2350) (BAYER & Co., D. R. P. 250746; C. 1912 II, 1245; *Frdl.* 11, 1104). Beim Kochen mit Chloressigsäure und 25%iger Natronlauge entsteht [2.5-Dimethyl-phenoxy]-essigsäure (GLUUD, BREUER, C. 1919 I, 626). Beim Erwärmen von p-Xylenol mit Äthylenoxyd und Natriumäthylat-Lösung auf 70° entsteht Äthylenglykol-mono-[2.5-dimethyl-phenyläther] (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2134); Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol bei 70,4°: B., M., *Soc.* 105, 2123. — Gibt mit Indoxyl in Gegenwart eines Oxydationsmittels in saurer Lösung eine violette Färbung (JOLLES, H. 87, 311). — Die Existenz folgender additioneller Verbindungen wurde durch thermische Analyse nachgewiesen:  $C_8H_{10}O + H_2SO_4$ . F: 91° (KENDALL, CARPENTER, *Am. Soc.* 36, 2509). —  $C_8H_{10}O + 2H_2SO_4$ . F: 104° (K., C.).

S. 494, Z. 5 v. u. statt „6-Oxy-2.5-dimethyl-benzoesäure“ lies „6 (oder 4)-Oxy-2.5-dimethyl-benzoesäure“.



**2-Methoxy-1.4-dimethyl-benzol, Methyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-äther**  $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 494).

S. 495, Z. 1 v. o. statt „x-Nitro-“ lies „5-Nitro-“.

**2-[β-Oxy-äthoxy]-1.4-dimethyl-benzol, Äthylenglykol-mono-[2.5-dimethyl-phenyläther]**  $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Man erhitzt p-Xylenol mit Äthylenoxyd in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat auf 70° (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2134). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46°.

**[2.5-Dimethyl-phenoxy]-essigsäure**  $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)_2C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von p-Xylenol mit Chloressigsäure und 25%iger Natronlauge (GLUUD, BREUER, C. 1919 I, 626). — Nadeln (aus Ligroin). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

**5-Brom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 4-Brom-p-xylenol**  $C_8H_9OBr = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot OH$  (S. 496). Gibt beim Erwärmen mit Quecksilberacetat in verd. Methanol 4-Brom-6-acetoxymercuri-2.5-dimethyl-phenol (Syst. No. 2350) (BAYER & Co., D. R. P. 250746; C. 1912 II, 1245; *Frdl.* 11, 1104).

**3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 3.4.6-Tribrom-p-xylenol**  $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2C_6H_3Br_3 \cdot OH$  (S. 496). B. Aus p-Xylenol und Brom in  $CCl_4$  in Gegenwart von Eisen (ZINCKE, BREITWIESER, B. 44, 179, 180 Anm. 1). — Liefert mit  $HNO_3$  in Eisessig je nach den Bedingungen Tribrom-dimethylchinitrol (s. u.) und 3.6-Dibrom-5-nitro-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, Salpetersäure-tribrom-dimethylchinitrol (S. 246) oder eine Verbindung  $C_8H_7O_2N_2Br_3$  (S. 246). Gibt mit *eso*-Dibrom-p-xylochinon eine rote Additionsverbindung.

Tribrom-dimethylchinitrol aus 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol  $C_8H_7O_2N_2Br_3 = (NO_2)BrC \begin{smallmatrix} \text{CBr} : \text{C}(CH_3) \\ \text{C}(CH_3) : \text{CBr} \end{smallmatrix} CO$  [ $NO_2$  ist  $-O \cdot NO$  oder  $-NO_2$ ] (S. 496). Soll nach ZINCKE, BREITWIESER (B. 44, 177) die Konstitution  $BrC \begin{smallmatrix} \text{CBr} - \text{C}(CH_3)(NO_2) \\ \text{C}(CH_3) = \text{CBr} \end{smallmatrix} CO$  besitzen. — B. Man löst 5 g 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol in 15 cm<sup>3</sup> heißem Eisessig und gibt zu der erhaltenen Lösung 2 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (D: 1,5) hinzu (ZINCKE, BREITWIESER, B. 44, 179). — Gelbliches Krystallpulver. F: 84° (Zers.). — Verharzt beim Aufbewahren

unter Rotfärbung. Wird von  $SnCl_2$  und Salzsäure zu 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethylbenzol reduziert. Bei der Einw. von alkoh. Natronlauge entsteht 3.6-Dibrom-5-nitro-2-oxy-1.4-dimethylbenzol. Beim Aufbewahren der benzolischen Lösung bei Zimmertemperatur entsteht Tribrom-dimethylchinol (s. u.), beim Kochen entsteht *eso*-Dibrom-p-xylochinon. Bei der Einw. von wasserhaltigem Äther entstehen 3.5.6-Tribrom-4-methyl-o-benzochinon-methid-(1)  $(CH_3)_2C_6Br_3^{1,2,3}(CH_3)^4(O)^5$  (Syst. No. 640) und Tribrom-dimethylchinol (s. u.). Bei Einw. von Methanol bei Zimmertemperatur entstehen 3.6-Dibrom-5-nitro-2-oxy-1.4-dimethylbenzol und bei ca. 186—190° schmelzende Nadeln. Mit Eisessig entstehen Tribrom-dimethylchinol (s. u.), *eso*-Dibrom-p-xylochinon und wenig 3.5.6-Tribrom-4-methyl-o-benzochinon-methid-(1). Bei der Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure entsteht 3.6-Dibrom-2.5-diacetoxy-1.4-dimethylbenzol.

Tribrom-dimethylchinol aus 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethylbenzol

$C_9H_7O_2Br_3 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CBr} \\ \text{CO} \\ \text{CBr} = \text{CBr} \end{smallmatrix} \cdot C(CH_3) \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. ZINCKE, BREITWIESER, B. 44, 178. — B. Aus Tribrom-dimethylchinol (s. o.) in Benzol bei Zimmertemperatur oder, neben anderen Produkten, bei der Einw. von wasserhaltigem Äther oder Eisessig (ZINCKE, BREITWIESER, B. 44, 181). — Nadeln (aus Benzin). F: 111°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, weniger in Benzin. — Die Lösung in Alkalien bräunt sich beim Aufbewahren. Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure *eso*-Dibrom-p-xylochinon. Eine Verbindung  $C_{10}H_9O_2ClBr_3$  [Nadeln (aus Eisessig); F: 108—110°] wurde einmal beim Erhitzen von Tribrom-dimethylchinol mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° erhalten.

Salpetersäure-tribrom-dimethylchinol  $C_9H_7O_2N_3Br_3 =$

$CH_3 \cdot (NO_2)C \begin{smallmatrix} C(OH)(O \cdot NO_2) \cdot CBr \\ CBr = CBr \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_3$  [ $NO_2$  ist —  $O \cdot NO$  oder —  $NO_2$ ]. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, BREITWIESER, B. 44, 178. — B. Beim Aufbewahren einer Lösung von 10 g 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethylbenzol in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig und 10 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (D: 1,5) (ZINCKE, BREITWIESER, B. 44, 183). — Prismen. F: 105—107° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, weniger in Benzin. — In trockenem Zustand bei Zimmertemperatur haltbar. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Lösungsmitteln unter Entwicklung von Stickoxyden. Gibt bei vorsichtigem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt sowie beim Kochen mit Eisessig oder Salpetersäure (D: 1,4) *eso*-Dibrom-p-xylochinon. Gibt mit Sodablösung eine Verbindung  $C_9H_7O_2N_3Br_3$  (s. u.). Gibt mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure 3.6-Dibrom-2.5-diacetoxy-1.4-dimethylbenzol.

Verbindung  $C_9H_7O_2N_3Br_3 = CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot CBr : CBr : C(CH_3) : CBr \cdot CO_2 \cdot NO_2$  (?). B. Aus Salpetersäure-tribrom-dimethylchinol (s. o.) mit Sodablösung (ZINCKE, BREITWIESER, B. 44, 184). Durch langsames Hinzufügen von 20 cm<sup>3</sup> Wasser zu einer Lösung von 10 g 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethylbenzol in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig und 10 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (D: 1,5) (Z., B.). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 141° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, weniger löslich in Benzin. Löslich in Alkalien mit braunroter Farbe. — Zersetzt sich beim Kochen mit Lösungsmitteln. Verpufft beim Befeuchten mit Anilin.

*x*-Jod-2-oxy-1.4-dimethylbenzol, *x*-Jod-p-xylenol  $C_8H_8OI = (CH_3)_2C_6H_4I \cdot OH$ . B. Aus p-Xylenol in ammoniakalischer Lösung beim Erwärmen mit Jod auf dem Wasserbade (DATTA, PHOSAD, Am. Soc. 39, 444). — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

3-Nitro-2-oxy-1.4-dimethylbenzol, 6-Nitro-p-xylenol  $C_8H_8O_2N = (CH_3)_2C_6H_4(NO_2) \cdot OH$  (S. 497). Goldgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 34—35° (v. AUWERS, MICHAELIS, B. 47, 1289 Anm. 4).  $Kp_{15}$ : 150°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

5-Nitro-2-oxy-1.4-dimethylbenzol, 4-Nitro-p-xylenol  $C_8H_8O_2N = (CH_3)_2C_6H_4(NO_2) \cdot OH$  (S. 497). B. Beim Nitrieren von p-Xylenol mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig, neben 3-Nitro-2-oxy-1.4-dimethylbenzol und p-Xylochinon (v. AUWERS, MICHAELIS, B. 47, 1289 Anm. 4). Durch Einw. von Stickoxyden auf die aus p-Xylenol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhaltene Lösung (DATTA, VARMA, Am. Soc. 41, 2042). — F: 116° bis 117° (D., V.), 121—123° (v. AU., M.).

6-Nitro-2-methoxy-1.4-dimethylbenzol, Methyl-[3-nitro-2.5-dimethyl-phenyl]-äther  $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Nitro-2-oxy-1.4-dimethylbenzol durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Kalilauge (SONN, B. 49, 2589). — Nadeln (aus Methanol). F: 62—62,5°. Leicht löslich außer in Wasser.

3.6-Dibrom-5-nitro-2-oxy-1.4-dimethylbenzol, 3.6-Dibrom-4-nitro-p-xylenol  $C_8H_7O_2NBr_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(NO_2) \cdot OH$ . B. Beim Aufbewahren einer Lösung von 5 g 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethylbenzol in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig und 2 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (D: 1,5), neben Tribrom-dimethylchinol (S. 245) (ZINCKE, BREITWIESER, B. 44, 180). Aus Tribrom-dimethylchinol (S. 245) beim Behandeln mit Methanol oder alkoh. Natronlauge (Z., B.). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 154° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger löslich in Eisessig und Benzin. — Die Alkalisalze sind tiefrot.

**3.6-Dibrom-5-nitro-2-acetoxy-1.4-dimethyl-benzol**, [3.6-Dibrom-4-nitro-2.5-dimethyl-phenyl]-acetat  $C_{10}H_9O_2NBr_2 = (CH_3)_2C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Schuppen (aus Essigsäure). F: 116° (ZINCKE, BREITWIESER, B. 44, 183).

**2-Mercapto-1.4-dimethyl-benzol**, 2.5-Dimethyl-phenylmercaptan, Thio-p-xylenol  $C_8H_{10}S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SH$  (S. 497). Kp: 211—212° (unkorr.) (RUHMANN, B. 46, 3389).

**[4-Jod-phenyl]-[2.5-dimethyl-phenyl]-sulfon**, 4'-Jod-2.5-dimethyl-diphenyl-sulfon  $C_{14}H_{13}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4I$ . B. Aus 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid, p-Xylol und  $AlCl_3$  unter Kühlen (WILLGERODT, FLOCKSTIES, J. pr. [2] 85, 205). — Prismen (aus Alkohol). F: 115°.

**[4-Jodoso-phenyl]-[2.5-dimethyl-phenyl]-sulfon**, 4'-Jodoso-2.5-dimethyl-diphenylsulfon  $C_{14}H_{13}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4IO$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlor in die Lösung von [4-Jod-phenyl]-[2.5-dimethyl-phenyl]-sulfon in Chloroform unter Eiskühlung; es liefert bei der Einw. von Sodaaflösung und wenig Natronlauge die freie Jodoso-Verbindung (WILLGERODT, FLOCKSTIES, J. pr. [2] 85, 206). — Gelbliches Pulver. Zersetzt sich bei 134°. — Salzsaures Salz, 4-[2.5-Dimethyl-phenyl-sulfon]-phenyljodidchlorid  $C_{14}H_{13}O_3S \cdot ICl_2$ . Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 138°.

**Phenyl-[4-(2.5-dimethyl-phenylsulfon)-phenyl]-jodoniumhydroxyd**  $C_{20}H_{19}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot I(C_6H_5) \cdot OH$ . B. Das Chlorid entsteht beim Verreiben von äquimolekularen Mengen 4-[2.5-Dimethyl-phenylsulfon]-phenyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl mit Chloroform (WILLGERODT, FLOCKSTIES, J. pr. [2] 85, 206). —  $C_{20}H_{19}O_3SI \cdot I$ . Wurde nicht rein erhalten. Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 135°. —  $2C_{20}H_{19}O_3SI \cdot Cl + PtCl_4$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 182°.

**Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-disulfoxyd**, 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyldisulfoxyd  $C_{14}H_{18}O_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . B. Entsteht neben p-Xylol-eso-sulfonsäure aus p-Xylol-eso-sulfinsäure bei 3-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr auf 120—130° oder aus dem Anhydrid der p-Xylol-eso-sulfinsäure bei mehrstündigem Aufbewahren im Vakuumexsiccator (KNOEVENAGEL, POLACK, B. 41, 3327). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 70° bis 72°.

**8-[4-Chlor-2.5-dimethyl-phenyl]-thioglykolsäure**  $C_{10}H_{11}O_2ClS = (CH_3)_2C_6H_3Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man setzt diazotiertes 5-Chlor-2-amino-1.4-dimethyl-benzol mit Kaliumxanthogenat um, verseift den Xanthogensäureester mit wäBrig-alkoholischer Natronlauge und kocht das Reaktionsgemisch mit Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 246265; C. 1912 I, 1679; Frdl. 10, 500). — Nadeln (aus heißem Wasser). Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 50° einen rotviolettten Farbstoff.

**Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-tellurid**  $C_{16}H_{18}Te = [(CH_3)_2C_6H_3]_2Te$ . B. Man kocht 2.5-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid in absol. Äther mit  $TeBr_4$ , zersetzt mit Eiswasser und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Kupferpulver im Kohlensäurestrom auf 280° (LEDERER, B. 49, 335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72°. Leicht löslich außer in Alkohol. —  $C_{16}H_{18}Te + HgCl_2$ . Säulen (aus Alkohol). F: 179—180°. —  $C_{16}H_{18}Te + HgBr_2$ . Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 169—170°. —  $C_{16}H_{18}Te + HgI_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 166—167°.

**Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-telluroxyd**  $C_{16}H_{18}OTe = [(CH_3)_2C_6H_3]_2TeO$  und salzartige Derivate. B. Aus dem Dibromid (s. u.) durch Behandeln mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbade (LEDERER, B. 49, 338). — Chloroformhaltige Nadeln (aus Chloroform + Benzin), Krystallpulver (aus Benzol). F: 225—226°. Löslich in Chloroform und  $CS_2$ , sehr wenig löslich in Benzin und Petroläther, sehr wenig löslich in Wasser; die wäBr. Lösung reagiert sehr schwach alkalisch. —  $C_{16}H_{18}Cl_2Te = [(CH_3)_2C_6H_3]_2TeCl_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-tellurid in Äther (L., B. 49, 336). Nadeln (aus Chloroform + Methanol). F: 197—198°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und  $CS_2$ , schwer in Alkohol, unlöslich in Benzin und Petroläther. —  $C_{16}H_{18}Br_2Te = [(CH_3)_2C_6H_3]_2TeBr_2$ . B. Aus Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-tellurid und Brom in Äther (L.). Chloroformhaltige, gelbe Nadeln (aus Chloroform + absol. Alkohol). F: 189—190°. Schwer löslich in Benzin und Alkohol, sonst leicht löslich. —  $C_{16}H_{18}I_2Te = [(CH_3)_2C_6H_3]_2TeI_2$ . B. Aus Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-tellurid und Jod in Äther (L.). Rothbraune Nadeln (aus Benzol + Benzin oder, mit 1 Mol Chloroform, aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt chloroformfrei bei 161—162°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform,  $CS_2$  und  $CCl_4$ , schwer in Benzin und Alkohol. —  $C_{16}H_{18}OClTe = [(CH_3)_2C_6H_3]_2TeCl \cdot OH$  oder  $C_{16}H_{18}OCl_2Te = [(CH_3)_2C_6H_3]_2TeCl_2 \cdot O$ . B. Beim Kochen von Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-telluridchlorid mit Wasser (L.). Krystallpulver (aus Wasser). F: 227°. Spaltet beim Kochen mit Wasser Salzsäure ab. —  $C_{16}H_{18}OITe = [(CH_3)_2C_6H_3]_2TeI \cdot OH$  oder

1) Zur Konstitution vgl. S. 148 Anm.

$C_{17}H_{36}OI_2Te_2 = [(CH_3)_2C_6H_4]_2TeI_2O$ . B. Aus der entsprechenden Chlorverbindung und KI in Wasser (L.). Rotbraunes Pulver. Sintert lufttrocken bei  $50^\circ$ , F: ca.  $70^\circ$ .

**Methyl - bis - [2.5 - dimethyl - phenyl] - telluroniumhydroxyd**  $C_{17}H_{32}OTe = [(CH_3)_2C_6H_4]_2Te(CH_3) \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-tellurid und  $CH_3I$  (LEDERER, B. 49, 339). —  $C_{17}H_{32}Te \cdot I$ . Krystalle. F:  $137^\circ$  (Zers.). — Pikrat  $C_{17}H_{32}Te \cdot O \cdot C_6H_5O_3N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Schuppen (aus Wasser). F:  $170^\circ$  (L.).

**Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-telluroniumhydroxyd**  $C_{24}H_{36}OTe = [(CH_3)_2C_6H_4]_3Te \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht, wenn man 2.5-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid in Äther mit  $TeCl_4$  umsetzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser zerlegt und das erhaltene Gemisch aus Chlorid und Bromid mit siedender wäßriger KI-Lösung behandelt (LEDERER, B. 49, 1387). —  $C_{24}H_{36}Te \cdot I$ . Blättchen (aus Wasser). F:  $186-187^\circ$ . Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Wasser.

14. **1'-Oxy-1.4-dimethyl-benzol, p-Tolyl-carbinol, p-Tolubenzylalkohol**  $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 498). B. Neben anderen Produkten beim Kochen von p-Tolylaldehyd und Äthylmagnesiumjodid in Petroläther (ODDO, G. 41 I, 285). — F:  $60^\circ$ .

**Di-p-tolubenzyl-äther, Di-p-xylyl-äther**  $C_{16}H_{18}O = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2]_2O$ . B. Aus Dibromdimethyläther und p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (ZELTNER, TARASSOW, B. 43, 944; PAWLOWSKI, Ж. 43, 214; C. 1911 I, 1852). — Schuppen (aus Alkohol). F:  $61,5-62,5^\circ$  (Z., T.).  $Kp_{755}^0$ :  $310-311^\circ$  (korr.) (Z., T.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser (Z., T.; P.). — Liefert beim Erhitzen im Rohr mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) p-Xylylbromid, mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) p-Xylyljodid (Z., T.; P.).

**1'-Acetoxy-1.4-dimethyl-benzol, p-Tolubenzylacetat**  $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 498). B. Aus N,N-Dimethyl-p-tolubenzylamin und Essigsäureanhydrid im Rohr bei  $100^\circ$  (TUFFENEAU, FÜHRER, Bl. [4] 15, 169). — Kp:  $220^\circ$ .

**Di-p-tolubenzyl-sulfid, Di-p-xylyl-sulfid**  $C_8H_8S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2S$ . B. Aus p-Xylylbromid und alkoh. Kaliumsulfid-Lösung (MARTYNOWICZ, C. 1910 II, 1048). — Nadeln. F:  $76^\circ$ . Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

**Di-p-tolubenzyl-sulfoxyd, Di-p-xylyl-sulfoxyd**  $C_8H_8OS = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2SO$ . B. Durch Oxydation von Di-p-xylyl-sulfid mit Salpetersäure (MARTYNOWICZ, C. 1910 II, 1048). — Nadeln. F:  $117^\circ$ . Löslich in Äther, Chloroform und Eisessig.

**Di-p-tolubenzyl-sulfon, Di-p-xylyl-sulfon**  $C_8H_8O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2SO_2$ . B. Durch Oxydation von Di-p-xylyl-sulfid oder Di-p-xylyl-sulfoxyd mit Kaliumpermanganat (MARTYNOWICZ, C. 1910 II, 1048). — Blätter. F:  $197^\circ$ . Löslich in Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

**Di-p-tolubenzyl-disulfid, Di-p-xylyl-disulfid**  $C_{16}H_{18}S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S]_2$ . B. Beim Kochen von p-Tolubenzylrhodanid mit alkoh. Ammoniak (STRZELECKA, C. 1910 II, 1135). — Nadeln. F:  $43^\circ$ . Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

15. Derivate eines **Oxy-dimethyl-benzols**  $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$  mit unbekannter Stellung der Methylgruppen.

**Brom-oxy-dimethyl-benzol, Bromxylenol**  $C_8H_9OBr = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot OH$  (S. 498). Ist als 5-Brom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol (S. 239) erkannt worden (CROSSLEY, Soc. 103, 2180).

**Dibrom-oxy-dimethyl-benzol, Dibromxylenol**  $C_8H_8OBr_2 = (CH_3)_2C_6H_3Br_2 \cdot OH$  (S. 499). Ist als 4.5-Dibrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol (S. 239) erkannt worden (CROSSLEY, SMITH, Soc. 103, 990).

**Tribrom-oxy-dimethyl-benzol, Tribromxylenol** vom Schmelzpunkt  $182-183^\circ$   $C_8H_7OBr_3 = (CH_3)_2C_6H_3Br_3 \cdot OH$  (S. 499). Ist als 4.5.6-Tribrom-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol (S. 239) erkannt worden (CROSSLEY, SMITH, Soc. 103, 991).

16. **Oxyverbindung**  $C_8H_{10}O$  aus Steinkohle. V. Findet sich im Vakuumteer der Fettkohle von Montrambert (PIOTER, KAISER, LABOUCHERE, C. r. 166, 114; P., A. ch. [9] 10, 279). — Kp:  $185-190^\circ$ . Ist, namentlich an der Luft, unbeständig.

#### 4. Oxy-Verbindungen $C_9H_{12}O$ .

1. **2-Oxy-1-propyl-benzol, o-Propyl-phenol,  $\alpha$ -[2-Oxy-phenyl]-propan**  $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 499). B. Beim Hydrieren von o-Allyl-phenol in Gegenwart von kolloidalem Palladium in wäßr. Alkohol (CLAISEN, A. 418, 88). Aus 3-Propyl-salicylsäure beim Kochen mit Dimethylanilin (CL.). — Öl.  $Kp_{760}^0$ :  $220-220,5^\circ$ .  $D_{25}^{20}$ : 1,000. — Das Phenylurethan schmilzt bei  $111^\circ$ .

**Methyläther, 2-Methoxy-1-propyl-benzol**  $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 499). B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Äthylmagnesiumhalogenid auf 2-Methoxy-benzylbromid (SPÄTH, M. 34, 1996).

**1<sup>1</sup>.1<sup>3</sup>-Dibrom-2-acetoxy-1-propyl-benzol**  $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Bromieren von 2-Acetoxy-1-allyl-benzol bei 0° in  $CS_2$ -Lösung (ADAMS, RINDFUSZ, Am. Soc. 41, 654; vgl. a. CLAISEN, A. 418, 83). — Krystalle (aus Petroläther). F: 42°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2-Methyl-cumaron (CL., A. 418, 84; vgl. A., R., Am. Soc. 41, 655; CL., B. 53, 324).

**2. 4-Oxy-1-propyl-benzol, p-Propyl-phenol, α-[4-Oxy-phenyl]-propan**  $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 500). B. Durch Reduktion von p-Oxy-propiophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLEMMENSEN, B. 47, 53). — Krystalle. F: 21—22°. Kp<sub>745</sub>: 228°.

**Methyläther, 4-Methoxy-1-propyl-benzol, Dihydroanethol**  $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 500). B. Durch Hydrieren von Anethol in Gegenwart von Nickel bei ca. 60—95° unter erhöhtem Druck (IPATJEW, Ж. 45, 1830; B. 46, 3590; BROCHET, BAUER, C. r. 159, 192; Bl. [4] 17, 53) oder unter Atmosphärendruck (BROCHET, CABARET, C. r. 159, 328; Bl. [4] 17, 58). Bildung durch Hydrierung von Anethol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol: ALBRIGHT, Am. Soc. 36, 2197. Dihydroanethol entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Äthylmagnesiumhalogeniden auf 4-Methoxy-benzylbromid (SPÄTH, M. 34, 2003). — Kp<sub>761</sub>: 209—211° (Br., B.); Kp<sub>766</sub>: 212—214° (I.); Kp<sub>10</sub>: 86,5° (Sr.). D<sub>20</sub>: 0,9462 (I.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter hohem Druck bei 200° Propylcyclohexan(?) (I.). Liefert beim Erwärmen mit 45%iger Salpetersäure in Eisessig 3-Nitro-4-methoxy-1-propyl-benzol, 3,5-Dinitro-4-oxy-1-propyl-benzol, Anisäure und Anisaldehyd (THOMS, DRAUZBURG, B. 44, 2125).

**Äthyläther, 4-Äthoxy-1-propyl-benzol**  $C_{11}H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 500). B. Durch Reduktion von p-Äthoxy-propiophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, HODGE, Am. Soc. 35, 1019). — Kp: 223—230°.

**Acetat, 4-Acetoxy-1-propyl-benzol**  $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 500). Schwach anisartig riechendes Öl. Kp<sub>745</sub>: 245—246° (CLEMMENSEN, B. 47, 54).

**1<sup>3</sup>-Chlor-4-oxy-1-propyl-benzol**  $C_9H_{11}OCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Durch Behandeln der schwefelsauren Lösung von 1<sup>3</sup>-Chlor-4-amino-1-propyl-benzol mit NaNO<sub>2</sub> und Kochen der Lösung (v. BRAUN, DEUTSCH, B. 45, 2512). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp<sub>2</sub>: 151—153°. — Gibt mit Natronlauge auf dem Wasserbad eine chlorfreie, amorphe Verbindung. — Das Phenylurethan schmilzt bei 124°.

**1<sup>1</sup>.1<sup>3</sup>-Dibrom-4-methoxy-1-propyl-benzol, α,β-Dibrom-α-[4-methoxy-phenyl]-propan, Anetholdibromid**  $C_{10}H_{12}OBr_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 500). Darst. Man löst 70 g Anethol in 50 g Ligroin, kühlt in einer Kältemischung und läßt Brom zutropfen; nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Krystallbreis löst man im Filtrat eine neue Menge Anethol und bromiert weiter (MANNICH, JACOBSON, B. 43, 191). — F: 65°.

**1<sup>1</sup>.1<sup>3</sup>-Dibrom-4-methoxy-1-propyl-benzol, β,γ-Dibrom-α-[4-methoxy-phenyl]-propan, Esdragoldibromid**  $C_{10}H_{12}OBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 501). Liefert bei sukzessiver Einw. von alkoh. Kaliumacetat-Lösung und alkoh. Kalilauge die Enolform des p-Methoxy-hydratropaaldehyds (Hptw. Bd. VIII, S. 110) (TIFFENEAU, DAUFRESNE, C. r. 144, 926; 145, 629; T., C. r. 150, 1181).

**3-Nitro-4-methoxy-1-propyl-benzol**  $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Neben anderen Produkten bei der Behandlung von Dihydroanethol mit 45%iger Salpetersäure in Eisessig (THOMS, DRAUZBURG, B. 44, 2125). — E: —6°. Kp<sub>2</sub>: 164—169°. — Gibt bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> 3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure. Liefert beim Erhitzen mit 45%iger Salpetersäure und konz. Schwefelsäure 3,5-Dinitro-4-oxy-1-propyl-benzol.

**3,5-Dinitro-4-oxy-1-propyl-benzol**  $C_9H_9O_5N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot OH$ . B. Neben anderen Produkten beim Nitrieren von Dihydroanethol mit 45%iger Salpetersäure in Eisessig oder von 3-Nitro-4-methoxy-1-propyl-benzol mit 45%iger Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (THOMS, DRAUZBURG, B. 44, 2129). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 46°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, schwer in Wasser. Ist mit überhitztem Wasserdampf flüchtig. — Läßt sich nicht methylieren. — Natriumsalz. Dunkelrotgrünlich schillernde Nadeln, die an der Luft rotgelb werden. Sintert und verpufft bei 264°. — Kalium- und Silbersalz zersetzen sich beim Erhitzen explosionsartig.

**3,5-Dinitro-4-acetoxy-1-propyl-benzol**  $C_{11}H_{13}O_6N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 3,5-Dinitro-4-oxy-1-propyl-benzol mit Acetanhydrid und

Natriumacetat (THOMS, DRAUZBURG, B. 44, 2130). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 89°.

Kohlensäure-methylester-[2,6-dinitro-4-propyl-phenylester]  $C_{11}H_{13}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf das Natriumsalz von 3,5-Dinitro-4-oxy-1-propyl-benzol in wäßr. Lösung unterhalb 0° (THOMS, DRAUZBURG, B. 44, 2131). — Fast farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 85,5–86,5°.

3. *1-Oxy-1-propyl-benzol, Äthyl-phenyl-carbinol, α-Phenyl-propyl-alkohol, α-Oxy-α-phenyl-propan*  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

a) *Rechtsdrehende Form, d-Äthyl-phenyl-carbinol*  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dl-Äthylphenylcarbinol über den sauren Bernsteinsäureester und dessen Brucinsalz (PICKARD, KENYON, Soc. 99, 71). —  $Kp_{760}$ : 115–116° (P., K.).  $D_4^{20}$ : 0,9962 (P., K.);  $D_4^{25}$ : 0,9940 (P., K., Soc. 99, 55; LOWBY, Soc. 105, 92). Viscosität bei 25°: 0,1393 g/cmsec (THOLE, Soc. 103, 24).  $n_D^{20}$ : 1,5200 (P., K.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +27,35° (P., K.). Natürliche Rotationsdispersion: LOWBY, DICKSON, Soc. 103, 1074; L., Soc. 105, 92; L., P., K., Soc. 105, 101. Magnetische Rotationsdispersion: L., Soc. 105, 92. — Gibt mit HCl linksdrehendes [α-Chlor-propyl]-benzol (P., K., Soc. 99, 71).

Saurer Bernsteinsäureester  $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . — Brucinsalz  $C_{13}H_{16}O_4N_2 + C_{15}H_{18}O_4$ . F: 103–105°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +16,28° (in Alkohol; c = 5) (PICKARD, KENYON, Soc. 99, 60).

b) *Links-drehende Form, l-Äthyl-phenyl-carbinol*  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dl-Äthylphenylcarbinol über den sauren Bernsteinsäureester und dessen Cinchonidinsalz (PICKARD, KENYON, Soc. 99, 71). —  $Kp_{760}$ : 115–116° (P., K.).  $D_4^{20}$  zwischen 13,8° (0,9982) und 69,5° (0,9538); P., K., Soc. 99, 71;  $D_4^{25}$ : 0,9025 (P., K., Soc. 105, 1124);  $D_4^{20}$ : 1,0129 (1–0,000831 t) (SMITH, Soc. 105, 1708). Viscosität bei 25°: 0,1306 g/cmsec (THOLE, Soc. 103, 24). Oberflächenspannung zwischen 20° und 80°: SMITH.  $[\alpha]_D^{20}$  zwischen 5,3° (–24,76°) und 94° (–35,58°); P., K., Soc. 99, 71;  $n_D^{20}$  zwischen 18,5° und 163° (l = 10 cm): P., K., Soc. 105, 1124;  $[\alpha]_D^{25}$ : –32,48° (in Alkohol; c = 5); Drehungsvermögen in anderen Lösungsmitteln und Rotationsdispersion: P., K., Soc. 105, 1124, 1128. — Gibt mit HCl rechtsdrehendes [α-Chlor-propyl]-benzol (P., K., Soc. 99, 71).

Saurer Bernsteinsäureester  $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . — Cinchonidinsalz  $C_{13}H_{16}O_4N_2 + C_{15}H_{18}O_4$ . F: 161–162°;  $[\alpha]_D^{20}$ : –118,46° (in Alkohol; c = 5) (PICKARD, KENYON, Soc. 99, 61).

c) *Inaktive Form, dl-Äthyl-phenyl-carbinol*  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 502). B. Neben anderen Produkten beim Kochen von [α-Brom-propyl]-benzol mit 20%iger Kalilauge (KISNER, ZK. 45, 953; C. 1913 II, 2129). —  $Kp$ : 217–221° (KISH.);  $Kp_{760}$ : 210–211° (ohne Zersetzung);  $Kp_{760}$ : 131–132° (DAVIES, KIPPING, Soc. 99, 298);  $Kp_{40}$ : 128–128,4° (SMITH, Soc. 105, 1708);  $Kp_{18}$ : 106–108° (HUSTON, FRIEDEMANN, Am. Soc. 40, 785);  $Kp_{12}$ : 102–103° (LEPIN, REICH, ZK. 47, 153; C. 1916 I, 787);  $Kp_{10}$ : 105–108° (PICKARD, KENYON, Soc. 99, 56).  $D_4^{20}$ : 1,0136 (1–0,0008327 t) (SMITH). Viscosität bei 25°: 0,1349 g/cmsec (THOLE, Soc. 103, 24). Oberflächenspannung zwischen 10° (34,9 dyn/cm) und 80° (28,4 dyn/cm): SMITH. — Wird beim Verestern mit Camphersäureanhydrid teilweise in die optischen Antipoden gespalten (MASCARELLI, R. A. L. [5] 25 I, 46; M., DELIPERI, G. 46 I, 429). Spaltung mit Hilfe des Brucinsalzes und Cinchonidinsalzes des sauren Bernsteinsäureesters s. o. Gibt mit Benzol in Gegenwart von  $AlCl_3$  hauptsächlich α,α-Diphenyl-propan neben Anthracen, Diphenyl-methan und Propylbenzol (HUSTON, FRIEDEMANN, Am. Soc. 40, 785).

1<sup>1</sup>-Methoxy-1-propyl-benzol, α-Methoxy-α-phenyl-propan  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von [α-Chlor-propyl]-benzol mit Natriummethylat-Lösung (STRAUS, BERKOW, A. 401, 152). Gewürzähnlich riechende Flüssigkeit.  $Kp_{24}$ : 76° bis 77°;  $Kp_{760}$ : 183–185°.  $D_4^{20}$ : 0,9216.

Bis-[α-phenyl-propyl]-äther  $C_{18}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ . B. Als Nebenprodukt bei der Einw. von  $C_2H_5 \cdot MgI$  auf Benzaldehyd in Benzol (ODDO, G. 41 I, 280). — Nadeln. F: 82°.  $Kp_{30}$ : 222°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, weniger in Petrol-äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

1<sup>3</sup>-Chlor-1<sup>1</sup>-oxy-1-propyl-benzol, γ-Chlor-α-oxy-α-phenyl-propan  $C_9H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  (S. 502). Zur Bildung aus β-Chlor-propionaldehyd und Phenyl-magnesiumbromid vgl. STRAUS, BERKOW, A. 401, 156. — Gibt in Benzol-Lösung in Gegenwart von  $CaBr_2$  beim Einleiten von HBr [γ-Chlor-α-brom-propyl]-benzol.

1<sup>3</sup>-Chlor-1<sup>1</sup>-methoxy-1-propyl-benzol, γ-Chlor-α-methoxy-α-phenyl-propan  $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . B. Durch Kochen von [γ-Chlor-α-brom-

propyl]-benzol mit 1 Mol Natriummethylat in Methanol (STRAUS, BERKOW, A. 401, 157). — Intensiv riechende Flüssigkeit.  $K_{p15}$ : 110—112°. — Gibt bei weiterer Einw. von Natriummethylat in siedendem Methanol 1<sup>1</sup>.<sup>1</sup>-Dimethoxy-1-propyl-benzol.

**4. 1<sup>1</sup>-Oxy-1-propyl-benzol, Methyl-benzyl-carbinol,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propan**  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

a) **Inaktive Form, dl-Methyl-benzyl-carbinol**  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (S. 503). B. Durch Reduktion von Methylbenzylketon mit Natrium in siedendem Alkohol (PICKARD, KENYON, Soc. 105, 1124). Durch Behandeln der quaternären Ammoniumchloride von Methyl-[ $\alpha$ -amino-benzyl]-carbinol (EMDE, C. 1910 II, 1477) bzw. Methyl-[ $\alpha$ -amino-benzyl]-keton (E., RUNNE, Ar. 249, 363) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung. Durch Umsetzen von Phenylacetaldehyd mit  $CH_3 \cdot MgBr$  (AUSTERWEIL, COCHIN, C. r. 150, 1695). — Kp: 219—221° (Av., C.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 92° (TIFFENEAU, FOURNEAU, C. r. 146, 698), 90° (E., R.).

Äthyläther  $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Acetal (TSCHITSCHIBABIN, JELGASIN, Ж. 46, 811; B. 47, 1850). — Intensiv nerolartig riechendes Öl. Kp: 205—206°.  $D_4^{20}$ : 0,9305;  $D_4^{25}$ : 0,9159.

b) **Linksdrehende Form, l-Methyl-benzyl-carbinol**  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus dl-Methyl-benzyl-carbinol über den sauren Phthalsäureester und dessen Strychninsalz (PICKARD, KENYON, Soc. 105, 1124). —  $[\alpha]_D^{20}$ : —26,6° (P., K., Pr. Chem. Soc. 28 [1913], 42).

c) **Rechtsdrehende Form, d-Methyl-benzyl-carbinol**  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus dl-Methyl-benzyl-carbinol über den sauren Phthalsäureester und dessen Brucinsalz (PICKARD, KENYON, Soc. 105, 1124). —  $K_{p15}$ : 125°. Ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf.  $D_4^{20}$ : 0,9910;  $D_4^{25}$  zwischen 0° (1,0046) und 142° (0,8812); P., K.  $n_D^{20}$ : 1,5190 (P., K.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +16,13° (in Alkohol; c = 5,6); Drehungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln: P., K., Soc. 105, 1124, 1129. Natürliche Rotationsdispersion: LOWRY, P., K., Soc. 105, 101; P., K. Magnetische Rotationsdispersion: L., Soc. 105, 92.

Essigsäureester  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $K_{p15}$ : 115° (KENYON, PICKARD, Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 1,0058;  $D_4^{25}$ : 0,9774;  $D_4^{30}$ : 0,9069;  $n_D^{20}$ : 1,4897;  $[\alpha]_D^{20}$ : +6,41°. Drehungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln: K., P.

Propionsäureester  $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$ .  $K_{p15}$ : 121° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,989;  $D_4^{25}$ : 0,9573;  $D_4^{30}$ : 0,8897;  $n_D^{20}$ : 1,4863;  $[\alpha]_D^{20}$ : +4,81°; Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

Buttersäureester  $C_{15}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $K_{p15}$ : 132° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,9741;  $D_4^{25}$ : 0,9417;  $D_4^{30}$ : 0,8782;  $n_D^{20}$ : 1,4825;  $[\alpha]_D^{20}$ : +8,48°; Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

n-Valeriansäureester  $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ .  $K_{p15}$ : 148° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,9630;  $D_4^{25}$ : 0,9340;  $D_4^{30}$ : 0,8568;  $n_D^{20}$ : 1,4812;  $[\alpha]_D^{20}$ : +10,76°; Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

n-Caprönsäureester  $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ .  $K_{p15}$ : 161° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,9583;  $D_4^{25}$ : 0,9259;  $D_4^{30}$ : 0,8622;  $n_D^{20}$ : 1,4806;  $\alpha_D^{20}$ : +9,48° (unverdünnt; l = 10 cm); Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

Önanssäureester  $C_{21}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $K_{p15}$ : 135° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,9475;  $D_4^{25}$ : 0,9141;  $D_4^{30}$ : 0,8655;  $n_D^{20}$ : 1,4797;  $\alpha_D^{20}$ : +9,98° (unverdünnt; l = 10 cm); Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

Caprylsäureester  $C_{23}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ .  $K_{p15}$ : 144° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,9424;  $D_4^{25}$ : 0,9117;  $D_4^{30}$ : 0,8626;  $n_D^{20}$ : 1,4793;  $\alpha_D^{20}$ : +9,92° (unverdünnt; l = 10 cm); Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.



**Pelargonsäureester**  $C_{19}H_{38}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ .  $Kp_4$ : 151° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,9370;  $D_4^{25}$ : 0,9104;  $D_4^{30}$ : 0,8435;  $n_D^{20}$ : 1,4784;  $n_D^{25}$ : + 9,76° (unverdünn;  $l = 10$  cm); Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**Caprinsäureester**  $C_{18}H_{36}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ .  $Kp_4$ : 163° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,9322;  $D_4^{25}$ : 0,9069;  $D_4^{30}$ : 0,8452;  $n_D^{20}$ : 1,4775;  $n_D^{25}$ : + 9,14° (unverdünn;  $l = 10$  cm); Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**Undecylsäureester**  $C_{17}H_{34}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$ .  $Kp_4$ : 170° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,9255;  $D_4^{25}$ : 0,8964;  $D_4^{30}$ : 0,8413;  $n_D^{20}$ : 1,4774;  $n_D^{25}$ : + 9,10° (unverdünn;  $l = 10$  cm); Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**Laurinsäureester**  $C_{18}H_{36}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ .  $Kp_4$ : 183° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,9229;  $D_4^{25}$ : 0,8925;  $D_4^{30}$ : 0,8427;  $n_D^{20}$ : 1,4772;  $n_D^{25}$ : + 8,86° (unverdünn;  $l = 10$  cm); Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**Myristinsäureester**  $C_{18}H_{36}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$ .  $Kp_4$ : 192° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,9138;  $D_4^{25}$ : 0,8934;  $D_4^{30}$ : 0,8377;  $n_D^{20}$ : 1,4764;  $n_D^{25}$ : + 8,06° (unverdünn;  $l = 10$  cm); Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**Palmitinsäureester**  $C_{18}H_{36}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ .  $F$ : 20,5°;  $Kp_4$ : 235° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,9131;  $D_4^{25}$ : 0,8841;  $D_4^{30}$ : 0,8199;  $n_D^{20}$ : 1,4760;  $n_D^{25}$ : + 7,66° (unverdünn;  $l = 10$  cm); Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**Stearinsäureester**  $C_{18}H_{36}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ .  $F$ : 28,5°;  $Kp_4$ : 215° (K., P., Soc. 105, 2270).  $D_4^{20}$ : 0,9058;  $D_4^{25}$ : 0,8828;  $D_4^{30}$ : 0,8224;  $n_D^{20}$ : + 7,00° (unverdünn;  $l = 10$  cm); Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen; Drehung der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

5. **1<sup>3</sup>-Oxy-1-propyl-benzol**.  $\gamma$ -Phenyl-propylalkohol,  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propan, **Hydrozimmtalkohol**  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 503). B. Bei der Hydrierung von Zimmtalkohol in Methanol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (STRAUS, BERKOW, A. 401, 151 Anm.). [Aus 1 Mol Zimmtalkohol und 1 Mol Natriumammonium .... (CHABLAY, C. r. 143, 829); A. ch. [9] 8, 191]. Beim Hydrieren von Zimmtaldehyd in Eisessig in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 3 Atmosphären Überdruck (SKITA, B. 48, 1692) oder in Äthylacetat in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, C. r. 154, 361; A. ch. [9] 1, 166). Bei der elektrolytischen Reduktion von Zimmtaldehyd in fast neutraler Lösung an einer Bleikathode bei 20—30° (LAW, Soc. 101, 1030). Durch Reduktion von Zimtsäuremethylester mit Natriumammonium in Gegenwart von verflüssigtem Ammoniak und Alkohol bei —80° (CHABLAY, C. r. 156, 1022; A. ch. [9] 8, 217). —  $Kp_{13}$ : 120—121° (V.);  $Kp_{760}$ : 235° (LAW).  $D_4^{20}$ : 1,007 (V.);  $D_4^{25}$ : 0,995;  $D_4^{30}$ : 0,972 (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, Soc. 103, 141). Viscosität bei 25°: 0,156 g/cmsec; bei 50°: 0,0521 g/cmsec (D., H., TH.).  $n_D^{20}$ : 1,528 (V.). —  $IMg \cdot O \cdot C_6H_{11}$ . B. Aus Propylmagnesiumjodid und  $\gamma$ -Phenyl-propylalkohol (TSCHELINZEW, Ж. 45, 1909; C. 1914 I, 1823). Krystallinische Masse. Bildungswärme: TSCH., Ж. 45, 1920; C. 1914 I, 1827. Wärmetönung beim Versetzen mit 1, 2 und 3 Mol  $\gamma$ -Phenyl-propylalkohol in Benzol: TSCH.

**Methyl- $[\gamma$ -phenyl-propyl]-äther,  $\gamma$ -Methoxy- $\alpha$ -phenyl-propan**  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von  $[\gamma$ -Chlor-propyl]-benzol mit Natriummethylat in Methanol (STRAUS, BERKOW, A. 401, 151). Durch Hydrieren von  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -methoxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -propylen in Aceton-Lösung in Gegenwart von kolloidalem Palladium und Behandeln des Reaktionsproduktes mit aktiviertem Aluminium (Sr., B.). — Nach Orangenblüten riechende Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ : 92—94°;  $Kp_{760}$ : 100—102°;  $Kp_{760}$ : 206,5°  $D_4^{20}$ : 0,999.

**Phenyl- $[\gamma$ -phenyl-propyl]-äther**  $C_{15}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$  (S. 504). B. Durch Kochen von  $[\gamma$ -Chlor-propyl]-benzol mit Natriumphenolat in Alkohol (v. BRAUN, B. 43, 2842). — Zähflüssigkeit.  $Kp_{17}$ : 182—183°.

**Allophansäure-[ $\gamma$ -phenyl-propyl]-ester**  $C_{11}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 165° (BÉHAL, *Bl.* [4] 25, 479). Löslichkeit bei 16,5°: 0,157 g in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol, 0,089 g in 100 cm<sup>3</sup> Äther.

**Salpetrigsäure-[ $\gamma$ -phenyl-propylester], [ $\gamma$ -Phenyl-propyl]-nitrit**  $C_6H_5 \cdot O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$ . B. Neben [ $\gamma$ -Nitro-propyl]-benzol bei Einw. von  $AgNO_3$  auf [ $\gamma$ -Jod-propyl]-benzol in absol. Äther bei Zimmertemperatur (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 45, 395). —  $Kp_{14}$ : 115–125°.

**1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dibrom-1<sup>3</sup>-methoxy-1-propyl-benzol,  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\alpha$ -phenyl-propan**  $C_{10}H_{15}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Anlagerung von Brom an Methyl-cinnamyl-äther (BEAUFOR, *Bl.* [4] 11, 651). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 50,5°.

**1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dibrom-1<sup>3</sup>-äthoxy-1-propyl-benzol,  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\gamma$ -äthoxy- $\alpha$ -phenyl-propan**  $C_{11}H_{17}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch Anlagerung von Brom an Äthyl-cinnamyl-äther (BEAUFOR, *Bl.* [4] 11, 652). — F: 72°.

**4-Nitro-1<sup>3</sup>-acetoxy-1-propyl-benzol**  $C_{11}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Natriumacetat und Eisessig auf 4-Nitro-1-[ $\gamma$ -chlor-propyl]-benzol (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* 46, 3055). — Gelbes Öl.  $Kp_{11}$ : 210–212° (geringe Zersetzung).

**1<sup>3</sup>-Mercapto-1-propyl-benzol, [ $\gamma$ -Phenyl-propyl]-mercaptan**  $C_6H_5 \cdot S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ . B. Durch Erwärmen von Dithiocarbamidsäure-[ $\gamma$ -phenyl-propylester] mit Natronlauge (v. BRAUN, *B.* 45, 1566). — Unangenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 109°.

**Dithiocarbamidsäure-[ $\gamma$ -phenyl-propylester]**  $C_{10}H_{13}NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Durch Behandeln von [ $\gamma$ -Brom-propyl]-benzol mit Ammoniumdithiocarbaminat auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* 45, 1565). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 71°.

**6. 2-Oxy-1-isopropyl-benzol, o-Oxy-cumol, o-Isopropyl-phenol,  $\beta$ -[2-Oxy-phenyl]-propan**  $C_9H_{10}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**$\alpha,\beta,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propan**  $C_9H_5OBr_3 = (CH_2Br)_2CBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . B. Bei der Einw. von Brom auf 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol in Chloroform-Lösung unter starker Kühlung (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, *A.* 402, 309). — Prismatische Krystalle (aus Benzin). F: 126°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, ziemlich löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Benzin. — Gibt beim Behandeln mit Aceton und Wasser unter vorübergehender Rotfärbung  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propylen.

**$\alpha,\beta,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-phenyl]-propan**  $C_{11}H_9O_2Br_3 = (CH_2Br)_2CBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha,\beta,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propan und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, *A.* 402, 310). — Prismen (aus Benzin). F: 127°.

**$\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propan**  $C_9H_4OBr_4 = CHBr_2 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha,\beta,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propan und Brom in Chloroform bei 100° im geschlossenen Rohr (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, *A.* 402, 320). — Täfelchen (aus Benzin). F: 113–114°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton, ziemlich löslich in Benzin und Eisessig. — Liefert beim Behandeln der Aceton-Lösung mit Wasser unter vorübergehender Rotfärbung  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen. Gibt bei der Einw. von Kupferpulver in Äther  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propylen.

**$\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-phenyl]-propan**  $C_{11}H_6O_2Br_4 = CHBr_2 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propan und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, *A.* 402, 321). — Täfelchen (aus Benzin). F: 138°.

**7. 4-Oxy-1-isopropyl-benzol, p-Oxy-cumol, p-Isopropyl-phenol,  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-propan**  $C_9H_{10}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**Carbamidsäure-[4-isopropyl-phenylester]**  $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Behandeln von p-Isopropyl-phenol in Benzol mit Dimethylanilin und Phosgen und Umsetzen des erhaltenen Chlorameisensäureesters mit wäßr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 296889; *C.* 1917 I, 714; *Frdl.* 13, 780). — F: 93–95°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther.

**$\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom- $\beta$ -[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-propan, 2.3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>.1<sup>3</sup>-Hexabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol**  $C_9H_5OBr_6 = CHBr_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$  (*S.* 506) von ZINCKE (*A.* 349, 72) ist wahrscheinlich  $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propan (ZINCKE, *A.* 388, 295).

**$\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propan**  $C_9H_4OBr_6 = CHBr_2 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot C_6H_2Br_3 \cdot OH$ . Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der im *Hptw.* Bd. VI,

S. 506 als 2.3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Hexabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol aufgeführten Verbindung zu (ZINCKE, A. 388, 296).

$\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom- $\beta$ -[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-propan, 2.3.5.6.1<sup>1</sup>.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Heptabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol  $C_6H_5OBr = CHBr_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 506) von ZINCKE, GEÜTERS (A. 343, 88) ist wahrscheinlich  $\alpha,\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -Pentabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propan (ZINCKE, A. 388, 296).

$\alpha,\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -Pentabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propan  $C_6H_5OBr = (CHBr_2)_2CBr \cdot C_6H_4Br_2 \cdot OH$ . Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der im *Hptw. Bd. VI*, S. 506 als 2.3.5.6.1<sup>1</sup>.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Heptabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol aufgeführten Verbindung zu (ZINCKE, A. 388, 296).

8. **1<sup>1</sup>-Oxy-1-isopropyl-benzol,  $\beta$ -Phenyl-propylalkohol,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propan, Hydratropaalkohol**  $C_6H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ .

a) **Rechtsdrehende Form, d- $\beta$ -Phenyl-propylalkohol**  $C_6H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus dl- $\beta$ -Phenyl-propylalkohol über den sauren 3-Nitro-phthalsäureester und dessen Brucinsalz (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, Soc. 107, 900). — D<sup>m</sup>: 1,0049. [a]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +15,25°. — Gibt bei Einw. von PBr<sub>3</sub> rechtsdrehendes 1<sup>1</sup>-Brom-1-isopropyl-benzol.

b) **Links-drehende Form, l- $\beta$ -Phenyl-propylalkohol**  $C_6H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus dl- $\beta$ -Phenyl-propylalkohol über den sauren 3-Nitro-phthalsäureester und dessen Cinchonidinsalz (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, Soc. 107, 900). — D<sup>m</sup>: 1,0048. [a]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -15,16°. — Gibt bei Einw. von PBr<sub>3</sub> linksdrehendes 1<sup>1</sup>-Brom-1-isopropyl-benzol.

c) **Inakt. Form, dl- $\beta$ -Phenyl-propylalkohol**  $C_6H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 508). B. Man erwärmt eine wäßr. Lösung von salzsaurem  $\beta$ -Phenyl-propylamin mit NaNO<sub>2</sub> (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, Soc. 107, 897). — Kp<sub>14</sub>: 114°.

Acetat  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Einleiten von Wasserstoff in eine Lösung von  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -propylen in absol. Äther in Gegenwart von Platinschwarz (WOHL, BERTHOLD, B. 43, 2185). Durch Kochen von dl-Hydratropaldehyd mit Zink und Essigsäure (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, Soc. 107, 898; vgl. TIFFENAU, A. ch. [8] 10, 352). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>14</sub>: 125° (C., M., W.); Kp<sub>10</sub>: 103° bis 105° (WOHL, B.).

9. **1<sup>1</sup>-Oxy-1-methyl-2-äthyl-benzol, o-Äthyl-benzylalkohol**  $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch elektrolytische Reduktion von 2-Äthyl-benzoesäure in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode (MAYER, ENGLISH, A. 417, 69). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 229°. — Gibt mit Chromschwefelsäure 2-Äthyl-benzaldehyd.

10. **2<sup>1</sup>-Oxy-1-methyl-2-äthyl-benzol, Methyl-o-tolyl-carbinol,  $\alpha$ -o-Tolyl-äthylalkohol**  $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

2<sup>1</sup>.2<sup>1</sup>.2<sup>1</sup>-Trichlor-2<sup>1</sup>-oxy-1-methyl-2-äthyl-benzol, Trichlormethyl-o-tolyl-carbinol  $C_6H_5OCl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ . B. Aus o-Tolylmagnesiumbromid und Chloral (JOZITSCH, Z. 34, 97). — F: 76—77,5°. Kp<sub>30</sub>: 176°.

2<sup>1</sup>.2<sup>1</sup>.2<sup>1</sup>-Trichlor-2<sup>1</sup>-acetoxy-1-methyl-2-äthyl-benzol  $C_{11}H_{11}O_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CCl_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . F: 65°; Kp<sub>10</sub>: 165—166° (JOZITSCH, Z. 34, 96).

11. **4-Oxy-1-methyl-3-äthyl-benzol**  $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von 6-Oxy-3-methyl-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (HILL, GRAF, Am. Soc. 37, 1843). — Hellgelbes Öl. Kp: 216—218°. — Färbt sich an der Luft dunkel. — Das Phenylurethan schmilzt bei 101°.

12. **6-Oxy-1-methyl-3-äthyl-benzol**  $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von 4-Oxy-3-methyl-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLEMMENSEN, B. 47, 54). — Stark lichtbrechendes Öl von schwachem Phenolgeruch. Kp<sub>740</sub>: 224,5°. Schwer löslich in Wasser.

13. **1<sup>1</sup>-Oxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, m-Äthyl-benzylalkohol**  $C_6H_{12}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch elektrolytische Reduktion von m-Äthyl-benzoesäure in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode (MAYER, ENGLISH, A. 417, 87). — Schwach aromatisch riechendes Öl. Kp<sub>10</sub>: 227°.

14. **3<sup>1</sup>-Oxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, Methyl-m-tolyl-carbinol,  $\alpha$ -m-Tolyl-äthylalkohol**  $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Durch Umsetzen von m-Methyl-benzaldehyd mit  $CH_3 \cdot MgI$  (v. AUWERS, A. 408, 242). — Öl. Kp<sub>12</sub>: 108,9—109,4°. D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,9974. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5226; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,526; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,5374; n<sub>D</sub><sup>35</sup>: 1,5471.

15. **3<sup>2</sup>-Oxy-1-methyl-3-äthyl-benzol,  $\beta$ -m-Tolyl-äthylalkohol**  $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 508). B. Man kocht 1-Methyl-3-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-benzol längere Zeit mit Eisessig und Natriumacetat und verseift das entstandene Acetat durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, B. 46, 1270). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{18}$ : 123—125°.  $D_4^{20}$ : 1,001.

Acetat  $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 508). B. siehe im vorhergehenden Artikel. — Fruchtartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{18}$ : 130° (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, B. 46, 1270).

S. 508, Z. 20 v. u. streiche: „oder 3<sup>4</sup>“.

S. 508, Z. 19 v. u. streiche: „oder 5-Methyl-2-äthyl-phenol“.

S. 508, Z. 16 v. u. streiche: „oder 2“.

S. 508, Z. 15 v. u. streiche: „oder 2-Methyl-5-äthyl-phenol“.

16. **4<sup>1</sup>-Oxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, Methyl-p-tolyl-carbinol,  $\alpha$ -p-Tolyl-äthylalkohol**  $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2$  (S. 508). B. (Durch Reduktion von 4-Methyl-acetophenon . . . B. 36, 1635); GASTALDI, CHERCHI, G. 45 II, 274). —  $Kp$ : 219°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 95—96°.

4<sup>2</sup>-Chlor-4<sup>1</sup>-oxy-1-methyl-4-äthyl-benzol  $C_9H_{11}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . B. Durch Umsetzen von p-Tolylmagnesiumbromid mit Chloracetaldehyd in der Kälte (SPÄTH, M. 35, 471). — Süß schmeckendes Öl.  $Kp_{11}$ : 133—135°. — Färbt sich an der Luft grünlich-braun.

4<sup>2</sup>.4<sup>2</sup>.4<sup>2</sup>-Trichlor-4<sup>1</sup>-oxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, Trichlormethyl-p-tolyl-carbinol  $C_9H_9OCl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CCl_2$  (S. 508). B. Durch Umsetzen von p-Tolylmagnesiumbromid mit Chloral (JOZITSCH, Z. 34, 97). — F: 61,5—62,5°.

17. **5-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.4.5-Trimethyl-phenol, Pseudocumenol**  $C_9H_{10}O = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot OH$  (S. 509). B. Beim Erwärmen von N-Nitroso-N-sulfo-pseudocumidin mit Wasser (PAAL, HUBALECK, B. 50, 1118). Neben anderen Produkten bei der Einw. von  $CH_3 \cdot MgI$  auf p-Xylochinon (BAMBERGER, BLANGEY, A. 384, 307). — Intensiv nach Phenol riechende, glänzende Nadeln (aus Wasser). F: 70,5—71,5° (BA., BL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  in Wasser bei 25°:  $0,28 \times 10^{-10}$  (aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Gegenwart des Natriumsalzes des Pseudocumenols ermittelt) (BOYD, Soc. 107, 1540). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd in natriumäthylat-haltigem Alkohol bei 70°: BOYD, MARLE, Soc. 105, 2123. Gibt mit  $FeCl_3$  in wäBr. Lösung eine gelblichweiße Trübung (BA., BL.).

Äthylenglykol-mono-[2.4.5-trimethyl-phenyläther], Äthylenglykol-mono-pseudocumyläther  $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von Pseudocumenol mit Äthylenoxyd in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat auf 70° (BOYD, MARLE, Soc. 105, 2134). — Prismen (aus Petroläther). F: 70—71°.

Pseudocumylsulfon-dichloressigsäure-nitril  $C_{11}H_{11}O_2NCl_2S = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CCl_2 \cdot CN$ . B. Durch Behandeln von Pseudocumylsulfon-essigsäure-nitril mit Chlorkalk und Eisessig (TRÖGER, KROSEBERG, J. pr. [2] 87, 77). — Prismen (aus Alkohol). F: 103—104°.

Pseudocumylsulfon-dibromessigsäure-nitril  $C_{11}H_{11}O_2NBr_2S = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot CBr_2 \cdot CN$ . B. Aus Pseudocumylsulfon-essigsäure-nitril und Brom (TRÖGER, KROSEBERG, J. pr. [2] 87, 79). — Prismen (aus Alkohol). F: 123°.

Carboxymethyl-pseudocumyl-sulfid, S-Pseudocumyl-thioglykolsäure  $C_{11}H_{14}O_2S = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man setzt diazotiertes Pseudocumidin mit Kaliumxanthogenat um, verseift den entstandenen Xanthogensäureester mit wäBrig-alkoholischer Natronlauge und behandelt das Reaktionsprodukt mit Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 245630; C. 1912 I, 1269; Frdl. 10, 495). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Gibt beim Behandeln mit Schwefelsäure Bis-[4.5.7-trimethyl-thionaphthen-(2)]-indigo.

18. **6-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.3.5-Trimethyl-phenol**  $C_9H_{10}O = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot OH$ .

6-Methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Methyl-[2.3.5-trimethyl-phenyl]-äther  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol durch Behandeln mit Dimethylsulfat (v. AUWERS, BORSCH, B. 46, 1723). —  $Kp$ : 213—216°.

3.5-Dinitro-6-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 4.6-Dinitro-2.3.5-trimethyl-anisol  $C_{10}H_8O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 3.5.6-Trinitro-pseudocumol beim Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol auf dem Wasserbad (HUENDER, R. 34, 2). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80°.

[2,4-Dinitro-phenyl]-[4,6-dinitro-2,3,5-trimethyl-phenyl]-sulfid, 4,6,2',4'-Tetra-nitro-2,3,5-trimethyl-diphenylsulfid  $C_{11}H_{12}O_2N_4S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$ . B. Beim Kochen von 3,5,6-Trinitro-pseudocumol mit dem Natriumsalz des 2,4-Dinitro-thio-phenols in Alkohol (HUENDER, R. 34, 6). — F: 215°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

19. *α-Oxy-1,2,4-trimethyl-benzol*  $C_9H_{10}O = (CH_3)_3C_6H_4 \cdot OH$ .

*α,α-Dinitro-α-oxy-1,2,4-trimethyl-benzol*, *α,α-Dinitro-α,α,α-trimethyl-phenol*  $C_9H_8O_2N_2 = (O_2N)_2C_6(OH)(CH_3)_3$ . B. Das Kaliumsalz eines Dinitro-trimethyl-phenols entsteht beim Kochen einer Lösung von 3,5,6-Trinitro-pseudocumol in Benzol mit alkoh. Kalilauge (CIUSA, G. 41 I, 697; vgl. a. HUENDER, R. 34, 3). — Das freie Phenol wurde nicht erhalten. —  $K_2C_8H_7O_2N_2$ . Braunes Pulver. Entzündet beim Erhitzen.

20. *1'-Oxy-1,2,4-trimethyl-benzol*, *2,4-Dimethyl-benzylalkohol*  $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 518). B. Durch Verseifen des Acetats (SOMMELET, C. r. 157, 1445). —  $Kp_{44}$ : 151—152°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 78—79°.

*1'-Äthoxy-1,2,4-trimethyl-benzol*, *Äthyl-[2,4-dimethyl-benzyl]-äther*  $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Formaldehyd-diäthylacetal auf 2,4-Dimethyl-phenylmagnesiumjodid bei 120—130° (SPÄTH, M. 35, 330). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 98—100°.

*1'-Acetoxy-1,2,4-trimethyl-benzol*, *[2,4-Dimethyl-benzyl]-acetat*  $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 518). B. Durch Erhitzen von 2,4-Dimethyl-benzylchlorid mit Kaliumacetat in essigsaurer Lösung (SOMMELET, C. r. 157, 1445). —  $Kp_{80}$ : 157°.

21. *2'-Oxy-1,2,4-trimethyl-benzol*, *2,5-Dimethyl-benzylalkohol*  $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 518). B. Man stellt durch Erhitzen von 2,5-Dimethyl-benzylchlorid mit Kaliumacetat in essigsaurer Lösung das Acetat dar und verseift dieses (SOMMELET, C. r. 157, 1445). —  $Kp_{87}$ : 142—143°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 86°.

*2'-Acetoxy-1,2,4-trimethyl-benzol*, *[2,5-Dimethyl-benzyl]-acetat*  $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 518). B. Siehe im vorangehenden Artikel. —  $Kp_{88}$ : 138° bis 141° (SOMMELET, C. r. 157, 1445).

22. *4'-Oxy-1,2,4-trimethyl-benzol*, *3,4-Dimethyl-benzylalkohol*  $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Man stellt durch Erhitzen von 3,4-Dimethyl-benzylchlorid mit Kaliumacetat in essigsaurer Lösung das Acetat dar und verseift dieses (SOMMELET, C. r. 157, 1445). — Nadeln. F: 62,5—63,6°.

*4'-Acetoxy-1,2,4-trimethyl-benzol*, *[3,4-Dimethyl-benzyl]-acetat*  $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Siehe im vorangehenden Artikel. —  $Kp_{88}$ : 146—148° (SOMMELET, C. r. 157, 1445).

23. *2-Oxy-1,3,5-trimethyl-benzol*, *2,4,6-Trimethyl-phenol*, *Mesitol*  $C_9H_{10}O = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot OH$  (S. 518). F: 72—72,5°;  $Kp$ : 221°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  in Wasser bei 25°:  $0,17 \times 10^{-10}$  (aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Gegenwart des Natriumsalzes des Mesitols ermittelt) (BOYD, Soc. 107, 1540). — Mesitol gibt mit Äthylenoxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in 98%igem Alkohol Äthylenglykol-mono-[2,4,6-trimethyl-phenyläther]; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 70°: BOYD, THOMAS, Soc. 115, 1242. Gibt mit Benzoldiazoniumhydroxyd in alkal. Lösung einen gelblichen, äußerst zersetzlichen Niederschlag; reagiert analog mit diazotiertem N-Acetyl-p-phenylendiamin (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, B. 50, 1548). — Das Phenylurethan schmilzt bei 140—142° (B.).

*2-Methoxy-1,3,5-trimethyl-benzol*, *Methyl-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-äther*, *Mesitol-methyläther*  $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 519).  $Kp$ : 203—204°;  $D_4^{20}$ : 0,9530;  $n_D^{20}$ : 1,5016;  $n_D^{25}$ : 1,506;  $n_D^{30}$ : 1,5167;  $n_D^{40}$ : 1,5262 (v. AUWERS, A. 415, 156).

*Äthylenglykol-mono-[2,4,6-trimethyl-phenyläther]*  $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei der Einw. von Äthylenoxyd auf Mesitol in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (BOYD, THOMAS, Soc. 115, 1243). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60°.

*1'-Chlor-2-acetoxy-1,3,5-trimethyl-benzol*  $C_{11}H_{11}O_2Cl = (CH_3)_3C_6H_2(CH_2Cl) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von 2'-Chlor-mesitol mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 20, 670). — Krystalle (aus Ligroin). F: 38°.  $Kp_{11}$ : 160—170°.

*4,6,5'-Tribrom-2-oxy-1,3,5-trimethyl-benzol*, *3,5,4'-Tribrom-mesitol*  $C_9H_5OBr_3 = (CH_3)_3(CH_2Br)_2C_6H_2 \cdot OH$  (S. 520).

S. 520, Z. 29 v. o. statt „A. 344, 319“ lies: „A. 334, 319“.

*Bis-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-tellurid*, *Dimesityltellurid*  $C_{18}H_{20}Te = [(CH_3)_3C_6H_3]_2Te$ . B. Man setzt Mesitylmagnesiumbromid in absol. Äther mit  $TeBr_2$  um,

zersetzt mit Eiswasser und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Kupferpulver im  $\text{CO}_2$ -Strom auf  $275^\circ$  (LEDERER, B. 49, 345). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $129^\circ$ . Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , Benzin, weniger in Äther, sehr wenig in Alkohol.

**Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-telluroxyd**, **Dimesityltelluroxyd**  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Te} = [(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{TeO}$  und salzartige Verbindungen. B. Das freie Dimesityltelluroxyd erhält man beim Erwärmen von Dimesityltelluridibromid mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (LEDERER, B. 49, 347). — Säulen (aus Benzin). F:  $204\text{—}205^\circ$ . Leicht löslich in Benzol, Chloroform,  $\text{CCl}_4$ , Alkohol,  $\text{CS}_2$ , schwer in Benzin; schwer löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — **Dimesityltellurididichlorid**  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Te} = [(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{TeCl}_2$ . B. Durch Einleiten von Chlor in eine äther. Lösung von Dimesityltellurid (L.). Nadeln (aus Benzin + Alkohol). F:  $178\text{—}179^\circ$ . Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Benzin und Äther, schwer löslich in Alkohol und Petroläther. Färbt sich am Licht rosa. — **Dimesityltelluridibromid**  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{Te} = [(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{TeBr}_2$ . B. Aus Dimesityltellurid und Brom in Äther (L.). Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F:  $205\text{—}206^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in  $\text{CCl}_4$ , löslich in Benzol, Chloroform,  $\text{CS}_2$ , schwer löslich in Benzin, Alkohol, Äther. — **Dimesityltellurididijodid**  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{I}_2\text{Te} = [(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{TeI}_2$ . B. Aus Dimesityltellurid und Jod in Äther (L.). Krystalle (aus Ligroin). F:  $111^\circ$ . Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , schwer in Benzin und Äther. — Verbindung  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{OI}_2\text{Te}_2 = [(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{TeI} \cdot \text{O} \cdot \text{TeI}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]_2$ . B. Durch aufeinander folgende Behandlung von Dimesityltellurididichlorid mit heißem Wasser und KI-Lösung (L.). Gelber Niederschlag. Sinterf bei  $93^\circ$ , F:  $100^\circ$ .

**Trimesityltelluroniumhydroxyd**  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Te} = [(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_3\text{Te} \cdot \text{OH}$ . B. Das Jodid entsteht durch Behandeln eines Gemisches von Chlorid und Bromid (aus Mesitylmagnesiumbromid und  $\text{TeCl}_4$  in Äther) mit KI (LEDERER, B. 49, 1389). —  $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Te} \cdot \text{Br}$ . Nadeln (aus Wasser). F:  $164^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Wasser. —  $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Te} \cdot \text{I}$ . Nadeln (aus Chloroform + Äther). F:  $169\text{—}170^\circ$ .

24. **Alkohol**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  aus **Steinkohle**. V. Im Vakuumteer der Fettkohle von Monttrambert (PICTET, KAISER, LABOUCHERE, C. r. 185, 114; P., A. ch. [9] 10, 279). — Kp:  $198\text{—}200^\circ$ . — Verändert sich leicht beim Aufbewahren, namentlich bei Luftzutritt.

Acetat  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Kp:  $213\text{—}215^\circ$  (PICTET, KAISER, LABOUCHERE, C. r. 185, 114; P., A. ch. [9] 10, 279). D<sub>4</sub>: 1,0090 (P.).

## 5. Oxy-Verbindungen $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ .

1. **4-Oxy-1-butyl-benzol**, **p-Butyl-phenol**,  **$\alpha$ -[4-Oxy-phenyl]-butan**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ .

**4-Methoxy-1-butyl-benzol**  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (S. 522). B. Durch Umsetzen von p-Methoxy-benzylbromid mit Propylmagnesiumbromid (SPÄTH, M. 34, 2003). — Kp<sub>8</sub>:  $101\text{—}102^\circ$ .

2. **1-Oxy-1-butyl-benzol**, **Propyl-phenyl-carbinol**,  **$\alpha$ -Phenyl-butyl-alkohol**,  **$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-butan**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  (S. 522). Kp<sub>15</sub>:  $117^\circ$  (STADNIKOW, Ж. 46, 459; C. 1914 II, 1263); Kp<sub>30</sub>:  $118\text{—}120^\circ$  (ODDO, G. 41 I, 281).

**Bis-[ $\alpha$ -phenyl-butyl]-äther**  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O} = [\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{O}$ . B. Beim Kochen von Propyl-phenyl-carbinol mit kristallisiertem  $\text{SnCl}_4$  (ODDO, G. 41 I, 282). Als Nebenprodukt bei der Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Benzaldehyd in Äther (O.). — Nadeln. F:  $131^\circ$ . Kp<sub>30</sub>:  $208\text{—}210^\circ$ . Löslich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

**1<sup>1</sup>,1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-Trichlor-1<sup>1</sup>-oxy-1-butyl-benzol**  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OCl}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ . B. Bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit 2.2.3-Trichlor-butanal-(1) (JOZITSCH, Ж. 34, 97). — Kp<sub>8</sub>:  $180\text{—}183^\circ$ .

3. **1<sup>1</sup>-Oxy-1-butyl-benzol**, **Methyl- $\beta$ -phenäthyl-carbinol**,  **$\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-butan**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ .

a) **Rechtsdrehende Form**, **d-Methyl- $\beta$ -phenäthyl-carbinol**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus dl-Methyl- $\beta$ -phenäthyl-carbinol über den sauren Phthal säureester und dessen Brucin Salz (PICKARD, KENYON, Soc. 105, 1125). — Kp<sub>14</sub>:  $132^\circ$  (P., K.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (P., K.). D<sub>4</sub>: 0,9788 (LOWRY, Soc. 105, 92); D<sub>1</sub>: 0,9934 (1—0,0008065 t) (SMITH, Soc. 105, 1707). Oberflächenspannung: Sm. n<sub>20</sub>: 1,5168 (P., K.). Natürliche Rotationsdispersion: LOWRY, PICKARD, KENYON, Soc. 105, 101. Magnetische Rotationsdispersion: L., Soc. 105, 92.

b) **Linksdrehende Form**, **l-Methyl- $\beta$ -phenäthyl-carbinol**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus dl-Methyl- $\beta$ -phenäthyl-carbinol über den sauren Phthal-

säurester und dessen Cinchonidinsalz (PICKARD, KENYON, *Soc.* 105, 1125). —  $Kp_{14}$ : 132° (P., K.). Ist mit Wasserdampf flüchtig.  $D_4^0$  zwischen 0° (0,9917) und 136° (0,8777): P., K.;  $D_4^0$ : 0,9939 (1—0,000796 t) (SMITH, *Soc.* 105, 1707). Oberflächenspannung: Sm.  $n_D^{20}$ : 1,5168 (P., K.).  $[\alpha]_D^{20}$ : —19,45° (in Alkohol;  $c$  = ca. 5,5); Drehung der unverdünnten Substanz zwischen 4° und 155° für verschiedene Wellenlängen und Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln: P., K.

c) *Inakt. Form, dl-Methyl- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -carbinol*  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (S. 522). B. Durch Hydrieren von Benzalacetone in Äther oder Äthylacetat in Gegenwart von Platinschwarz bis zur Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff (VAVON, *C. r.* 154, 1706; A. ch. [9] 1, 191). In geringer Menge bei der Reduktion von Benzoylacetone mit Natrium und absol. Alkohol (BAUER, *C. r.* 154, 1093). Beim Behandeln von Trimethyl- $[\gamma$ -oxy- $\alpha$ -phenyl-butyl]-ammoniumchlorid mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (EMDE, *C.* 1910 II, 1477; E., RUNNE, *Ar.* 249, 379). — Aromatisch riechendes Öl.  $Kp_{14}$ : 239,5° (SMITH, *Soc.* 105, 1707);  $Kp_{15}$ : 116—117° (V.).  $D_4^{10}$ : 0,976 (V.);  $D_4^{11}$ : 0,9792;  $D_4^0$ : 0,9934 (1—0,0008065 t) (Sm.). Oberflächenspannung zwischen 10° (36,7) und 80° (30,1 dyn/cm): Sm.  $n_D^{20}$ : 1,513 (V.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 113° (KLAGES, *B.* 37, 2314; B.), 116—117° (E., R.).

Acetat  $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp_{15}$ : 123—124°;  $D_4^0$ : 0,991;  $n_D^{20}$ : 1,4895 (VAVON, *C. r.* 154, 1706; A. ch. [9] 1, 192).

4. *1'-Oxy-1-butyl-benzol,  $\delta$ -Phenyl-butylalkohol,  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-butan*  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von  $\gamma$ -Phenyl-buttersäure-äthylester mit Natrium in heißem Alkohol (v. BRAUN, *B.* 44, 2871). Beim Erhitzen von  $\gamma$ -Phenyl-propylmagnesiumbromid mit Polyoxymethylen (v. Br.). — Unangenehm riechendes Öl.  $Kp_{14}$ : 140°. Unlöslich in Wasser. — Das Phenylurethan schmilzt bei 51—52°.

Methyläther  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus  $\gamma$ -Phenyl-propylmagnesiumbromid und Chlordimethyläther in Äther (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* 45, 2176). — Flüssig.  $Kp_{11}$ : 108°.

Salpetrigsäure- $[\delta$ -phenyl-butylester],  $\delta$ -Phenyl-butylinitrit  $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot NO$ . B. Entsteht neben  $[\delta$ -Nitro-butyl]-benzol aus  $[\delta$ -Jod-butyl]-benzol und  $AgNO_2$  in Äther bei Zimmertemperatur (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 45, 397). —  $Kp_{15}$ : 125—130°.

5. *4-Oxy-1-sek.-butyl-benzol, p-sek.-Butyl-phenol,  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-butan*  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

$\alpha,\beta$ -Tribrom- $\beta$ -[2,3,5-tribrom-4-oxy-phenyl]-butan, 2,3,5,1',1'',1'''-Hexabrom-4-oxy-1-sek.-butyl-benzol  $C_{10}H_8OBr_6 = C_6H_2Br_3 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot C_6H_2Br_3 \cdot OH$  (S. 523) von ZINCKE, GOLDEMAN (A. 362, 210) ist wahrscheinlich  $\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[3,5-dibrom-4-oxy-phenyl]-butan (ZINCKE, A. 368, 298).

$\alpha,\beta$ -Tribrom- $\beta$ -[2,3,5,6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-butan  $C_{10}H_6OBr_7 = C_6H_2Br_4 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot C_6H_2Br_3 \cdot OH$  (S. 523) von ZINCKE, GOLDEMAN (A. 362, 215) ist wahrscheinlich  $\alpha,\beta,\gamma,\gamma'$ -Pentabrom- $\beta$ -[3,5-dibrom-4-oxy-phenyl]-butan (ZINCKE, A. 368, 298).

6. *1'-Oxy-1-sek.-butyl-benzol, Methyl-äthyl-phenyl-carbinol,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-butan*  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2$  (S. 523). B. {Aus Acetophenon und ... Äthylmagnesiumbromid ... A. ch. [8] 10, 362; vgl. INGLIS, *Soc.* 99, 540}. —  $Kp_{15}$ : 106,5—108,5° (I.). — Läßt sich in eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Form ( $[\alpha]_D^{20}$ :  $\pm 14,0^\circ$ ) spalten (PICKARD, KENYON, *Pr. chem. Soc.* 28 [1913], 42).

7.  *$\gamma$ -Phenyl-butylalkohol,  $\delta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-butan*  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

a) Linksdrehende Form, l- $\gamma$ -Phenyl-butylalkohol. B. Aus dl- $\gamma$ -Phenyl-butylalkohol über den sauren 3-Nitro-phthalsäureester und dessen Strychninsalz (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* 107, 901). —  $D^{20}$ : 0,9888.  $[\alpha]_D^{20}$ : —35,2°.

b) Inakt. Form, dl- $\gamma$ -Phenyl-butylalkohol. B. Bei der Reduktion von inakt.  $\beta$ -Phenyl-buttersäureäthylester bzw. -methylester mit Natrium in siedendem Alkohol (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* 46, 1276; COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* 107, 901) oder besser in siedendem Isoamylalkohol (C., M., W.). —  $Kp_{15}$ : 134° (v. Br., G., K.).  $D_4^{20}$ : 0,9834 (v. Br., G., K.).

8. *4-Oxy-1-isobutyl-benzol, 4-Isobutyl-phenol*  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

4-Methoxy-1-isobutyl-benzol  $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Umsetzen von Anisylbromid mit Isopropylmagnesiumchlorid oder -bromid, neben anderen Produkten (SPÄTH, *M.* 34, 2004). —  $Kp_{15}$ : 92—94°.



9. **1<sup>o</sup>-Oxy-1-isobutyl-benzol, Isopropyl-phenyl-carbinol**  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 523). B. Durch Reduktion von Isopropyl-phenyl-keton in schwach alkalischer, verdünnt-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (FRANKE, KLEIN, M. 33, 1237). Durch Umsetzen von Benzaldehyd mit Isopropylmagnesiumbromid (FAWORSKI, MANDRYKA, Z. 44, 1387; C. 1913 I, 1010). — Kp: 222—224° (FR., K.). Kp<sub>15</sub>: 110—111° (FA., M.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9933; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9790 (FA., M.). — Gibt beim Behandeln mit Chromschwefelsäure Isopropyl-phenyl-keton (FA., M.).

11. **Acetoxy-1-isobutyl-benzol**  $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 523). Kp<sub>15</sub>: 106—108° (FRANKE, KLEIN, M. 33, 1238); Kp<sub>16</sub>: 118—120° (FAWORSKI, MANDRYKA, Z. 44, 1387; C. 1913 I, 1010).

10. **1<sup>o</sup>-Oxy-1-isobutyl-benzol, Phenyl-tert.-butylalkohol, Dimethyl-benzyl-carbinol, β-Oxy-β-benzyl-propan**  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 523). Kp<sub>16</sub>: 106,2—107,4°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9790; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5174 (AUWERS, EISENLOHR, J. pr. [2] 82, 92).

13. **Chlor-1<sup>o</sup>-oxy-1-isobutyl-benzol, α-Chlor-β-oxy-β-benzyl-propan**  $C_{10}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2Cl$  (S. 523). Kp<sub>40</sub>: 160° (FOURNEAU, C. 1910 II, 1366).

11. **1<sup>o</sup>-Oxy-1-isobutyl-benzol, β-Benzyl-propylalkohol, α-Oxy-β-benzyl-propan**  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 524). B. Bei der Reduktion des inakt. α-Methyl-hydrozimsäureäthylesters durch Natrium und Alkohol (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, B. 46, 1278). — Kp<sub>16</sub>: 128—129°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9826.

12. **4-Oxy-1-tert.-butyl-benzol, p-tert.-Butyl-phenol**  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 524). F: 98° (HENDERSON, BOYD, Soc. 97, 1665). — Liefert mit 30%igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig ein Tetraoxy-tert.-butyl-benzol und geringe Mengen einer Substanz vom Schmelzpunkt 56° (H., B.). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei höchstens 160° 1-tert.-Butyl-cyclohexanol-(4) (DARZENS, ROST, C. r. 152, 608).

**Kohlensäure-bis-[4-tert.-butyl-phenylester], Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-carbonat**  $C_{24}H_{38}O_4 = [(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot O]_2CO$ . B. Aus p-tert.-Butyl-phenol durch Einw. von Phosgen in wäßr. Natronlauge oder von Phosgen und Pyridin in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 296889; C. 1917 I, 714; Frdl. 13, 780). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Essigester, schwer in Wasser.

**Carbaminsäure-[4-tert.-butyl-phenylester]**  $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus p-tert.-Butyl-phenol in Benzol, Dimethylanilin und 25%iger Phosgen-Benzollösung wird der Chlorameisensäureester dargestellt und dieser mit wäßr. Ammoniak behandelt (BAYER & Co., D. R. P. 296889; C. 1917 I, 714; Frdl. 13, 780). — Platten (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Ligroin). F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser.

**Dimethyl-carbaminsäure-[4-tert.-butyl-phenylester]**  $C_{13}H_{19}O_3N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus p-tert.-Butyl-phenol in Benzol, Dimethylanilin und 25%iger Phosgen-Benzollösung wird der Chlorameisensäureester bereitet und dieser mit 20%iger Dimethylanilinlösung behandelt (BAYER & Co., D. R. P. 296889; C. 1917 I, 714; Frdl. 13, 780). — F: 92°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Essigester, schwer in Wasser.

13. **1<sup>o</sup>-Oxy-1-tert.-butyl-benzol, β-Phenyl-isobutylalkohol**  $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von Dimethyl-phenyl-acetamid mit Natrium und Alkohol (HALLER, BAUER, C. r. 155, 1583; A. ch. [9] 9, 10). — Kp<sub>20</sub>: 122—123°. Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid bei 0° eine Verbindung  $C_{10}H_{13}Cl$  (s. u.) und β-Phenyl-β-butylen. Gibt mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan, das bei 59—60° schmilzt.

Verbindung  $C_{10}H_{13}Cl$ . B. Aus β-Phenyl-isobutylalkohol und Thionylchlorid bei 0°, neben β-Phenyl-β-butylen (HALLER, BAUER, C. r. 155, 1584; A. ch. [9] 9, 13). — Kp<sub>20</sub>: 104° bis 105°. — Ist beständig gegen alkoh. Kalilauge.

Verbindung  $C_{10}H_{14}O$ . B. Durch Behandeln der Verbindung  $C_{10}H_{13}Cl$  (s. o.) mit Silberacetat und Verseifen des entstandenen Acetats (HALLER, BAUER, C. r. 155, 1584; A. ch. [9] 9, 14). — Kp<sub>15</sub>: 115—117°. — Gibt bei Einw. von Phenylisocyanat einen Kohlenwasserstoff.

14. **3-Oxy-1-methyl-3-propyl-benzol, 2-Methyl-6-propyl-phenol**  $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ .

3,3'-Dibrom-2-acetoxy-1-methyl-3-propyl-benzol  $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = CH_3Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Anlagerung von Brom an 2-Acetoxy-1-methyl-3-allyl-benzol in Chloroform bei 0° (ADAMS, RINDFUSZ, Am. Soc. 41, 662). — Zähes gelbes Öl. Kp<sub>20</sub>: 210°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2,7-Dimethyl-cumaron (A., R.; vgl. CLAISEN, B. 53, 324).

15. **4-Oxy-1-methyl-3-propyl-benzol, 4-Methyl-2-propyl-phenol**  $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Kochen von 6-Oxy-3-methyl-propio-phenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (HILL, GRAF, Am. Soc. 87, 1844). — Durch

Reduktion von 4-Methyl-2-propenyl-phenol mit Natrium und Alkohol (H., G.). — Hellgelbes Öl.  $Kp_{760}$ : 128–130°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 99°.

**3<sup>2</sup>. 3<sup>2</sup>-Dibrom-4-acetoxy-1-methyl-3-propyl-benzol**  $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = CH_3Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Acetoxy-1-methyl-3-allyl-benzol und 1 Mol Brom in Chloroform bei 0° (ADAMS, RINDFUSZ, *Am. Soc.* 41, 661). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 77,5°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2,5-Dimethyl-cumaron (A., R.; vgl. CLAISEN, B. 53, 324).

**16. 3<sup>1</sup>-Oxy-1-methyl-3-propyl-benzol,  $\alpha$ -m-Tolyl-propylalkohol, Äthyl-m-tolyl-carbinol,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -m-tolyl-propan**  $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Umsetzen von m-Toluylaldehyd mit  $C_2H_5MgI$  (v. AUWERS, A. 419, 111). — Öl.  $Kp_{11-13}$ : 113–114°.  $D_{15}^{20}$ : 0,9833.  $n_D^{20}$ : 1,5175;  $n_D^{25}$ : 1,521;  $n_D^{30}$ : 1,5325;  $n_D^{35}$ : 1,5418.

**17. 3<sup>2</sup>-Oxy-1-methyl-3-propyl-benzol,  $\gamma$ -m-Tolyl-propylalkohol,  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -m-tolyl-propan**  $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Man bereitet durch Kochen von 1-Methyl-3-[ $\gamma$ -chlor-propyl]-benzol mit Kaliumacetat und Eisessig das Acetat und verseift dieses mit alkoh. Kalilauge (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, B. 46, 1275). — Flüssigkeit.  $Kp_{14}$ : 140°.  $D_4^{20}$ : 0,9609.

Acetat  $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 136° (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, B. 46, 1274).

**18. 4<sup>1</sup>-Oxy-1-methyl-4-propyl-benzol,  $\alpha$ -p-Tolyl-propylalkohol, Äthyl-p-tolyl-carbinol,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -p-tolyl-propan**  $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 525). B. Durch Umsetzen von p-Toluylaldehyd mit  $C_2H_5MgI$  (ONDO, G. 41 I, 283). — F: 14–15°.  $Kp_{35}$ : 128–130°.

**19. 2<sup>1</sup>-Oxy-1-methyl-2-isopropyl-benzol, Dimethyl-o-tolyl-carbinol,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -o-tolyl-propan**  $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 526). B. Durch Einw. von  $CH_3MgI$  auf o-Tolylsäure-Äthylester oder Methyl-o-tolyl-keton (SABATIER, MURAT, C. r. 156, 185; A. ch. [9] 4, 272). — Liefert beim Leiten der Dämpfe über  $ThO_2$  bei 350° 1-Methyl-2-isopropenyl-benzol.

**20. 2-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 2-Methyl-6-isopropyl-phenol**  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$  (S. 526). B. {Der Methyläther entsteht . . . man erhitzt den Methyläther mit Jodwasserstoffsäure (BÉHAL, TIFFENEAU, Bl. [4] 3, 730); Bl. [4] 7, 332} oder mit Bromwasserstoffsäure (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 335). — Farblose, allmählich grün werdende Flüssigkeit, die nach o-Kresol riecht.  $Kp_{760}$ : 225–226° (korr.) (G.).  $D_4^{20}$ : 0,9986;  $D_{15}^{20}$ : 0,9865 (G.).  $n_D^{20}$ : 1,5239 (G.). Löslich in Wasser von 17° zu etwa 0,8% (G.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (G.). — Gibt mit  $FeCl_3$  eine orangegelbe, mit konz. Schwefelsäure in Eisessig eine rote, beim Erhitzen mit Natronlauge eine grünlichschwarze Färbung (G.). — Pharmakologische Wirkung: G., C. 1910 II, 1049.

**2-Methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol**  $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 526). Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 210–211° (korr.) (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 335; vgl. BÉHAL, TIFFENEAU, Bl. [4] 7, 332).  $D_4^{20}$ : 0,9518 (B., T.);  $D_4^{20}$ : 0,9515;  $D_{15}^{20}$ : 0,9397 (G.).  $n_D^{20}$ : 1,5006 (G.).

**2-Methyl-6-isopropyl-phenoxyessigsäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Chloressigsäure auf 2-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol in Gegenwart von Natronlauge (BÉHAL, TIFFENEAU, Bl. [4] 7, 332). — F: 84°.

**21. 4-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 4-Methyl-2-isopropyl-phenol**  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Man stellt durch Reduktion von 4-Methoxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol mit Natrium in absol. Alkohol den Methyläther dar und verseift diesen durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) in Eisessig (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 340). Man reduziert 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol mit Natrium und absol. Alkohol (FRIES, A. 372, 229). — Farblose, allmählich braun werdende Nadeln (aus Eisessig). F: 35° (F.), 36° (G.).  $Kp_{760}$ : 227° (F.);  $Kp_{760}$ : 228–229° (korr.) (G.).  $D_4^{20}$ : 0,9954;  $D_{15}^{20}$ : 0,9817 (G.).  $n_D^{20}$ : 1,5244 (G.). 1 l Wasser von 17° löst 1,66 g (G.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (F.). — Wird durch verd.  $FeCl_3$ -Lösung oder durch Luftsauerstoff in Gegenwart des macerierten Pilzes *Russula delica* zu Dioxymethyl-diisopropyl-diphenyl vom Schmelzpunkt 96–97° (Syst. No. 563) oxydiert (COUSIN, HÉRISSEY, C. r. 155, 215; Bl. [4] 11, 854). Gibt beim Bromieren in Chloroform-Lösung  $\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan (F.). Gibt mit Schwefelsäure in 50%iger Essigsäure in der Wärme eine gelbe Färbung (G.). — Pharmakologische Wirkung: G., C. 1910 II, 1049.

**4-Methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol**  $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Leicht bewegliche Flüssigkeit.  $Kp$ : 213–214° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,9554;  $D_{15}^{20}$ : 0,9435;  $n_D^{20}$ : 1,5087 (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 339).

**4-Methyl-2-isopropyl-phenoxyessigsäure**  $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol mit Chloressigsäure in Gegenwart von Natronlauge (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] 7, 341). — Krystalle (aus 25%igem Alkohol). *F.*: 131,5°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

**5-Brom-4-oxy-1-methyl-3-[ $\alpha,\beta,\beta',\beta'$ -tetrabrom-isopropyl]-benzol**,  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan  $C_{10}H_8OBr_4 = (CH_2Br)(CHBr_2)CBr \cdot C_6H_3Br(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Durch Bromieren von 4-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol in siedendem Chloroform oder von 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur (FRIES, *A.* 372, 230). — Nadeln (aus Benzin). *F.*: 131°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Aceton, löslich in Eisessig und Benzin. — Gibt beim Behandeln der Acetonlösung mit Wasser oder der Eisessig-Lösung mit Natriumacetat unter vorübergehender Rotfärbung  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen. Bei vorsichtiger Behandlung der Ätherlösung mit Zink und Salzsäure entsteht 5-Brom-4-oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol. Liefert beim Erhitzen mit Methanol  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen; reagiert analog mit Alkohol.

**5-Brom-4-acetoxy-1-methyl-3-[ $\alpha,\beta,\beta',\beta'$ -tetrabrom-isopropyl]-benzol**  $C_{12}H_{11}O_3Br_5 = (CH_2Br)(CHBr_2)CBr \cdot C_6H_3Br(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 136° (FRIES, *A.* 372, 231).

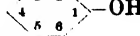
**22. 6-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 2-Methyl-4-isopropyl-phenol**  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ .

$\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma,\gamma$ -Pentabrom- $\beta$ -[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan  $C_{10}H_8OBr_6 = (CHBr_2)_2CBr \cdot C_6H_3Br(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Brom im Überschuß auf  $\beta,\beta$ -Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan oder auf  $\beta,\beta$ -Bis-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan (ZINCKE, *A.* 400, 34). — Farblose Prismen (aus Benzol). *F.*: 169° bis 170° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, heißem Benzol, heißem Eisessig, schwer in Benzol und Eisessig in der Kälte, fast unlöslich in Benzin. — Beim Zufügen von Wasser zur Aceton-Lösung bildet sich 5-Brom-1-methyl-3-[ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrabrom-isopropyliden]-cyclohexadien-(1,4)-on-(6). Gibt beim Schütteln mit Anilin in Eisessig 5-Brom-6-oxy-1-methyl-3-[ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrabrom- $\alpha$ -anilino-isopropyl]-benzol (Syst. No. 1855).

**5-Brom-6-acetoxy-1-methyl-3-[ $\alpha,\beta,\beta',\beta'$ -pentabrom-isopropyl]-benzol**  $C_{12}H_{10}O_3Br_6 = (CHBr_2)_2CBr \cdot C_6H_3Br(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Tafelchen (aus Eisessig). *F.*: 135° bis 136° (ZINCKE, *A.* 400, 37). — Leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Liefert mit wäBr.-alkoh. Natronlauge  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen.

**23. 3<sup>1</sup>-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, Dimethyl-m-tolyl-carbinol,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -m-tolyl-propan**  $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (*S.* 527). *B.* Durch Einw. von  $CH_3 \cdot MgI$  auf Methyl-m-tolyl-keton (SABATIER, MURAT, *C. r.* 156, 185; *A. ch.* [9] 4, 272). — Liefert beim Leiten der Dämpfe über  $ThO_2$  bei 350° 1-Methyl-3-isopropenyl-benzol.

**24. 2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Oxy-p-cymol, 2-Methyl-5-isopropyl-phenol, Carvacrol**

$C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$  (*S.* 527). Stellungsbezeichnung in den von „Carvacrol“ abgeleiteten Namen  $(CH_3)_2CH$  — 

*V.* In den äther. Ölen von *Satureja cuneifolia* (zu 30—60%) (SCHIMMEL & Co., *C.* 1911 II, 1804), von *Thymbra spicata* L. (zu ca. 66%) (SCH. & Co., *C.* 1910 II, 1758) und von *Coleus amboinicus* Lour. (zu ca. 50%) (WEEBUIZEN, *R.* 37, 355; *C.* 1919 III, 436). — *B.* Neben Tetrahydrocarvon bei der Reduktion von Carvon mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* 414, 349). Durch Erhitzen von Carvon mit Salzsäure (*D.*: 1,19) auf 120—125° im Einschlußrohr (A. MÜLLER, *J. pr.* [2] 93, 18). Aus Carvonhydrochlorid (Syst. No. 617) durch Erhitzen auf 210—220° (M., *J. pr.* [2] 93, 21). Aus Dibromtetrahydrocarvon beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig (W., *A.* 414, 357). Aus dem öligen Dibromid des Carvenons beim Schütteln mit 2% iger Kalilauge (W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 348; *A.* 414, 282). Aus Dipentenitrosoazid (Syst. No. 617) durch Einw. von Mineralsäuren (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* 99, 2063). — Technische Darstellung durch Schmelzen von Cymol-sulfonsäure-(2) mit NaOH: HIXSON, Mc KEE, *C.* 1919 II, 851. —  $n_D^{20}$ : 1,5203;  $n_D^{25}$ : 1,5247;  $n_D^{30}$ : 1,5361 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 23, 216). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Disch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 69. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 9, 181, 812. Magnetische Doppelbrechung: C., M. Löslichkeit in wäBr. Natriumphenolat-Lösung: NEUBERG, *Bio. Z.* 76, 127. Elektrische Leitfähigkeit

in flüssigem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *J. Chim. phys.* 11, 765. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $0,45 \times 10^{-10}$  (berechnet aus der Hydrolyse des Natriumsalzes in wäBr. Lösung) (BOYD, *Soc.* 107, 1540). — Carvacrol liefert bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig Thymochinon und etwas 2.3.5.6-Tetraoxy-p-cymol (HENDERSON, BOYD, *Soc.* 97, 1663). Über die Oxydation zu Dicarvacrol durch  $FeCl_3$ , vgl. COUSIN, HÉRISSEY, *C. r.* 150, 1334; *Bl.* [4] 7, 662. Beim Leiten über  $ThO_2$  bei  $400-500^\circ$  liefert Carvacrol allein ein öliges Gemisch von Dicarvacryl-äther und Dicarvacrylenoxyd (Syst. No. 2370); Carvacrol und überschüssiges Methanol liefern bei  $420-450^\circ$  Methylcarvacryl-äther und Dicarvacryl-äther, bei  $480^\circ$  außerdem Dicarvacrylenoxyd; Carvacrol und überschüssiger Äthylalkohol geben bei  $400-500^\circ$  Äthylcarvacryl-äther und ein öliges Produkt; äquimolekulare Mengen Carvacrol und Phenol geben bei  $470-480^\circ$  Phenylcarvacryl-äther, Dicarvacryl-äther und Dicarvacrylenoxyd; dagegen erhält man aus äquimolekularen Mengen Carvacrol und p-Kresol bei  $440-450^\circ$  p-Tolyl-carvacryl-äther und p,p-Ditolyl-äther, bei  $480^\circ$  fast nur aus p-Kresol entstehende Produkte (p,p-Ditolyl-äther und 3.6-Dimethyl-diphenylenoxyd) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 158, 609; vgl. a. *C. r.* 151, 361). Gibt mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung Äthylenglykol-mono-carvacryl-äther (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2134); Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat bei  $70,4^\circ$ : B., M. (Gibt beim Erwärmen mit NaOH und Chloroform eine rote Färbung (GILDEMEISTER, STEPHAN, *Ar.* 235, 592); FORMÁNEK, KNOP, *Fr.* 56, 281, 284). — Das Phenylurethan schmilzt bei  $134-135^\circ$  (WEERHUIZEN, *R.* 37, 356; *C.* 1919 III, 436). — Hydrolysegrad des Natriumsalzes in wäBr. Lösung: BOYD, *Soc.* 107, 1540. —  $IMg \cdot O \cdot C_{10}H_{13}$ . B. Aus Carvacrol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, *Ж.* 45, 868; *C.* 1914 I, 627); Wärmetönung dieser Reaktion: TSCH., *Ж.* 45, 1919; *C.* 1914 I, 1827. Krystallinisch. Gibt mit Carvacrol Komplexverbindungen; Wärmetönung der Reaktion mit 1, 2 und 3 Mol Carvacrol: TSCH., *Ж.* 45, 868.

Methylcarvacryl-äther, Carvacrolmethyl-äther  $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 529). B. Beim Leiten von Carvacrol und überschüssigem Methanol über  $ThO_2$  bei  $400-450^\circ$  (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 361; 158, 610). — Gibt bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 781).

Äthylcarvacryl-äther, Carvacroläthyl-äther  $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 529). B. Beim Leiten von Carvacrol und überschüssigem Äthylalkohol über  $ThO_2$  bei  $400-500^\circ$  (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 158, 611). — Gibt bei der Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 781).

Phenylcarvacryl-äther  $C_{15}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Beim Leiten von äquimolekularen Mengen Carvacrol und Phenol über  $ThO_2$  bei  $470-480^\circ$  (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 158, 611). — Kp:  $296^\circ$ .

p-Tolyl-carvacryl-äther  $C_{17}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Leiten von äquimolekularen Mengen Carvacrol und p-Kresol über  $ThO_2$  bei  $440-450^\circ$  (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 158, 612). — Kp: ca.  $300^\circ$ .

Dicarvacryl-äther  $C_{20}H_{26}O = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3)]_2O$ . B. Beim Überleiten von Carvacrol im Gemisch mit überschüssigem Methanol über  $ThO_2$  bei  $420-450^\circ$  (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 158, 610). — Prismen (aus Alkohol). F:  $109-110^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die in der Wärme dunkler wird und auf Zusatz eines Tropfens rauchender Salpetersäure in Rot übergeht.

Äthylenglykol-mono-carvacryl-äther, [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-carvacryl-äther  $C_{14}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Carvacrol und Äthylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2134). — Nadeln (aus Petrol-äther). F:  $51-52^\circ$ .

$\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -carvacryl-äther,  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -carvacroxy-propan  $C_{14}H_{20}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . B. Aus Carvacrol und Epichlorhydrin in Gegenwart von  $1/10$  Mol konz. Natronlauge (MARLE, *Soc.* 101, 316). — F:  $35^\circ$  bis  $36^\circ$  (korr.).  $Kp_{15,5}$ :  $182,5^\circ$  (korr.). — Das Phenylurethan schmilzt bei  $92,2-92,3^\circ$  (korr.).

Glycerin- $\alpha$ -carvacryl-äther  $C_{23}H_{30}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Carvacrol, Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin und Natronlauge (MARLE, *Soc.* 101, 312). — Krystalle. F:  $42-44^\circ$  (korr.).  $Kp_{20}$ :  $215^\circ$  (korr.). Löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und  $CS_2$ .

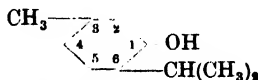
Glycerin- $\alpha\alpha'$ -dicarvacryl-äther  $C_{25}H_{32}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Carvacrol und Epichlorhydrin bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (MARLE, *Soc.* 101, 309). —  $Kp_{16,5}$ :  $268^\circ$  (korr.).

Carvacrylglucosid  $C_{14}H_{24}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$  (S. 529) s. Syst. No. 2451.

**3.5.6-Trichlor-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (P), 3.5.6-Trichlor-2-oxy-p-cymol (P), 3.4.6-Trichlor-carvacrol (P)**  $C_{10}H_{11}OCl_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6Cl_3(CH_3) \cdot OH$  (?). B. Durch Einw. von Chlor auf Carvacrol-sulfonsäure-(4) (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* 41, 2034). — Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

**6-Nitro-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 6-Nitro-2-oxy-p-cymol, 3-Nitro-carvacrol**  $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3) \cdot OH$ . B. Als Nebenprodukt bei der Diazotierung von 6-Nitro-2-amino-p-cymol (ASCHAN, *C.* 1919 I, 227). — Nadeln. F: 116—117°.

**25. 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 3-Oxy-p-cymol, 5-Methyl-2-isopropyl-phenol, Thymol**  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$  (S. 532). Stellungsbezeichnung in den von „Thymol“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.



V. In französischem Lavendelöl (ELZE, *Ch. Z.* 34, 1029). Zu 50—60% im Spanisch-Hopfenöl (von *Origanum hirtum* Lk.) (SCHIMMEL & Co., *C.* 1911 II, 1803). Über Vorkommen in Origanumölen vgl. a. die Angaben bei Carvacrol im *Hptw.* (S. 527). Im äther. Öl von *Ocimum viride* Willd. zu 52% (SCH. & Co., *C.* 1911 II, 1803), im äther. Öl von *Ocimum gratissimum* zu 44% (ROURE-BERTRAND FILS, *C.* 1914 I, 542) bzw. zu 35% (SCH. & Co., *C.* 1914 I, 1654), im äther. Öl von *Ocimum pilosum* Roxb. in sehr geringen Mengen (BHADURI, *Am. Soc.* 36, 1772). — B. Beim Überleiten von Pulegon mit Wasserstoff über Nickel bei 350—360° (SABATIER, GAUDION, *C. r.* 168, 671). Beim Erhitzen von Menthonoxim mit KOH auf 220° (WALLACH, BEHNKE, *A.* 389, 195). Beim Kochen von p-Menthen-(1)-on-(3) mit  $FeCl_3$  und Essigsäure (SCH. & Co., *C.* 1910 II, 1756).

**Physikalische Eigenschaften.** Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 410. Unterkühlungserscheinungen: NASINI, BRESCIANI, *G.* 43 II, 305, 325; 44 II, 14; vgl. a. MELDRUM, *Chem. N.* 111, 193. F: 49,20° (BLOCK, *Ph. Ch.* 82, 408), 50,0—50,1° (M., *Chem. N.* 111, 194), 51,5° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 133). Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes: BL., *Ph. Ch.* 82, 412. E: 48,2—49,2° (M.). Kritische Temperatur: 425,1° (RADICE, zit. nach GUYE, MALLET, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] 13 [1902], 40 Anm.).  $D_4^{20}$ : 0,9689 (unterkühlt) (J.). FlieBdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSHUSHNY, *Ж.* 45, 1034; *C.* 1913 II, 1725. Oberflächenspannung zwischen 30° (30,41 dyn/cm) und 70° (26,93 dyn/cm): R. MÜLLER, *Ph. Ch.* 86, 233; zwischen 0° (34,2 dyn/cm) und 211° (17,9 dyn/cm): J.  $n_D^{20}$ : 1,5180;  $n_D^{25}$ : 1,5224;  $n_D^{30}$ : 1,5338 (unterkühlt) (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 28, 216). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Thymols und seines Natriumsalzes in wäBr. Lösung: WRIGHT, *Soc.* 105, 674. Magnetische Doppelbrechung: C., MOU. — Einfluß von Thymol auf die Koagulation von  $Fe(OH)_3$ -Sol durch NaCl: FREUNDLICH, RONA, *Bio. Z.* 81, 88. 1 l gesättigte wäBr. Thymol-Lösung enthält bei 20—24° 0,85 g Thymol (ISHIZAKA, *Ar. Pth.* 75, 221); 100 g gesättigte wäBr. Lösung enthalten bei 13° 0,074, bei 25° 0,098, bei 37° 0,132 g Thymol (SEIDELL, *Am.* 48, 455); die Löslichkeit in Wasser wird durch HCl vermindert (S., *Am.* 48, 457). Löslichkeit in Petroleum und fetten Ölen und Verteilung zwischen Olivenöl und Wasser: S., *Am.* 48, 459. Thermische Analyse der Systeme mit 100%iger Schwefelsäure: KENDALL, CARPENTER, *Am. Soc.* 36, 2509; mit Sulfonal: QUEBECIG, CAVAGNARI, *C.* 1913 I, 560; mit Trichloressigsäure: K., *Am. Soc.* 38, 1315; mit Salol: BELLUCCI, R. A. L. [5] 21 II, 616; *G.* 43 I, 528; mit Acetanilid und Phenacetin: QU., CAV., *C.* 1913 I, 560; mit Cineol: BELL., GRASSI, *G.* 43 II, 732. Thermische Analyse des Systems mit Pikrinsäure s. S. 264. Kryoskopisches Verhalten in Schwefel: BECKMANN, PLATZMANN, *Z. anorg. Ch.* 102, 206; in flüssigem Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff: B., WAENTIG, *Z. anorg. Ch.* 67, 48, 52, 56. Dichte von Lösungen in Wasser, Salzsäure, Petroleum und fetten Ölen: SEIDELL, *Am.* 48, 455. Diffusion von Thymol in Methanol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] 2, 417. Oberflächenspannung von wäBrigen Lösungen: ISHIZAKA, *Ar. Pth.* 75, 221; BERCELLER, *Bio. Z.* 66, 177, 204; 84, 156; ihre Beeinflussung durch Salze: B., *Bio. Z.* 66, 177; durch Alkohole: B., HETÉNYI, *Bio. Z.* 84, 118; B., *C.* 1913 II, 500. Über das „Tanzen“ auf der Wasseroberfläche vgl. GERPERT, *C.* 1919 I, 684. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *J. Chim. phys.* 11, 765. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (aus der Hydrolyse des Natriumsalzes ermittelt):  $0,32 \times 10^{-10}$  (BOYD, *Soc.* 107, 1540).

**Chemisches Verhalten.** Thymol gibt bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Schwefelsäure an Bleidioxidanoden Thymohydrochinon, Dithymol und ein in Alkali unlösliches Harz der ungefähren Zusammensetzung  $C_{20}H_{22}O_4$ , das bei langer Dauer der Elektrolyse zum Hauptprodukt wird (FICHTER, STOCKER, *E.* 47, 2018; F., RINDERSPACHER, *Helv.* 10, 104). Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure hauptsächlich Thymochinon und wenig 2.3.5.6-Tetraoxy-p-cymol (HENDERSON, BOYD, *Soc.* 97, 1662), in alkoh. Lösung im Sonnenlicht

Dithymol (BRISSEMORET, BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] 7, 235). Dithymol entsteht auch bei der Oxydation mit  $K_2S_2O_8$  in Gegenwart von  $AgNO_3$  in wäbr. Lösung (AUSTIN, *Soc.* 99, 265). Bei der Reduktion von Thymol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel entstehen ca. 60% Menthol (dl-Menthol und dl-Neomenthol), 30% Menthon (dl-Menthon und dl-Isomenthon) und etwas 1-Methyl-cyclohexanol-(3); das bei dieser Reaktion von BRUNEL (*C. r.* 137, 1269; 140, 252; *Bl.* [3] 33, 269, 501) erhaltene  $\alpha$ -Thymomenthol ist nicht einheitlich gewesen (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 101, 113). Einw. von Wasserstoff auf Thymol unter Druck bei Gegenwart von NiO: IPATJEW, BALATSCHINSKI, *Ж.* 43, 1759; *B.* 44, 3465. Thymol gibt mit Chlor je nach den Bedingungen 4-Chlor-thymol (in Eisessig ohne Katalysator) (ROBERTSON, BRISCOE, *Soc.* 101, 1968), 2,6,6-Trichlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1,4)-on-(3) (ohne Lösungsmittel) (CROWTHER, MC COMBIE, *Soc.* 103, 543; vgl. LALLEMAND, *A. ch.* [3] 49, 157), 2,5,6,6-Tetrachlor-1-methyl-4-[ $\alpha$ -chlor-isopropyl]-cyclohexadien-(1,4)-on-(3) (in viel Eisessig oder  $CCl_4$  bei Gegenwart von Jod), 2,4,6-Trichlor-m-kresol (in  $CCl_4$  bei Gegenwart von Eisen unter Eiskühlung), 2,4,5,6-Tetrachlor-m-kresol, bei längerer Einw. auch 3,5,6-Trichlor-p-toluchinon (in wenig  $CCl_4$  bei Gegenwart von Jod oder Eisen) oder 2,4,5,6,6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1,4)-on-(3) (Endprodukt der Chlorierung in  $CCl_4$  bei Gegenwart von Jod oder Eisen) (CR., MC C.). Durch Sulfurieren von Thymol und Einleiten von Chlor in die wäbr. Lösung der Sulfonsäuren entsteht 2,6,6-Trichlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1,4)-on-(3) (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* 41, 2034; vgl. CR., MC C., *Soc.* 103, 538). Thymol gibt mit Brom in Chloroform bei 60—70° Hexabromthymol (FRIES, *A.* 372, 205, 216). Über das durch Einw. von Jod auf alkal. Thymol-Lösungen entstehende Aristol (*S.* 534) vgl. BOUGAULT, *C.* 1918 II, 66; MOLES, MARQUINA, *C.* 1919 IV, 811. Gibt mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung Äthylenglykol-monothymyläther (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2134); Geschwindigkeit der Reaktion von Thymol mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol bei 70,4°: B., M. Thymol liefert mit Indoxylsäure,  $FeCl_3$  und Salzsäure in Eisessig p-Cymol-(2)-indol-(2)-indolignon  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} > C : C < \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 : CH \\ CH : C(C_3H_7) \end{smallmatrix} > CO$  (JOLLES, *M.* 36, 461).

*S.* 534, Z. 4 v. o. nach „(Vongerichten, *B.* 10, 1250; 11, 364)“ schalte ein „sowie Trithymylphosphat (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Ж.* 1, 16; *Z.* 1869, 44)“.

Zum Übergang in Thymolglucuronsäure im Organismus des Kaninchens vgl. HÄMÄLÄINEN, SJÖSTRÖM, *C.* 1911 I, 412. Physiologische Wirkung des Thymols: A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 927; vgl. ferner PETROWA, *H.* 74, 433. Bactericide Wirkung: ELLINGER; vgl. ferner GUILLAUMIN, *C.* 1910 II, 1049; SCHMIDT, *H.* 67, 412; FRIEDENTHAL, *Bio. Z.* 94, 64. Aufnahme von Thymol durch rote Blutkörperchen: USUI, *H.* 81, 176. Hämolyse durch Thymol: ISHIZAKA, *Ar. Pth.* 75, 228.

*Analytisches.* Nachweis von Thymol durch Überführung in [4-Nitro-benzyl]-thymyl-äther (F: 85,5°): REID, *Am. Soc.* 39, 307. Das Phenylurethan des Thymols schmilzt bei 106—107° (WEEHUIZEN, *R.* 37, 268; *C.* 1919 III, 429), 107—107,5° (ELZE, *Ch. Z.* 34, 1029); vgl. a. *Hptw.* Bd. XII, S. 329. Bestimmung von Thymol durch Titration der bei der Bromierung entstandenen Bromwasserstoffsäure mit  $KI + KIO_3$  und  $Na_2S_2O_3$ , wobei 2 Mol HBr 1 Mol Thymol entsprechen: SEIDELL, *Am.* 47, 520. (Die KOPFESCHAAARSCHE Methode . . . ist auch auf Thymol anwendbar . . . (ZDAREK, *Fr.* 41, 227, 553); vgl. indessen SEIDELL, *Am.* 47, 508). Jodometrische Bestimmung: REDMAN, WEITH, BROCK, *C.* 1913 II, 1825; MOLES, MARQUINA, *C.* 1919 IV, 811. Prüfung von Thymol auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 689.

Verbindung von Thymol mit Pikrinsäure  $C_{10}H_{18}O + C_9H_5O_7N_3$ . Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 96,8° (KENDALL, *Am. Soc.* 38, 1319). Bildet Eutektika mit Pikrinsäure und mit Thymol.

Salze des Thymols. Natriumsalz. Ultravioletttes Absorptionsspektrum in wäbr. Lösung: WRIGHT, *Soc.* 105, 674. Hydrolysegrad in wäbr. Lösung: BOYD, *Soc.* 107, 1540. —  $IMg \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$ . B. Aus Thymol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, *Ж.* 45, 868; *C.* 1914 I, 627); Wärmetönung dieser Reaktion: TSCH., *Ж.* 45, 1919; *C.* 1914 I, 1827. Krystallinisch. Gibt mit Thymol Komplexverbindungen; Wärmetönung der Addition von 1,2 und 3 Mol Thymol in Benzol: TSCH., *Ж.* 45, 868. — Über eine in Wasser lösliche Doppelverbindung aus Thymol und dem Natriumsalz der Borameisensäure (Ergw. Bd. II, S. 16) vgl. Chem. Fabr. Weitz, D. R. P. 291935; *C.* 1916 I, 1210; *Frdl.* 13, 770.

Methylthymyläther, Thymolmethyläther  $C_{11}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)_2O \cdot CH_3$  (*S.* 536). V. Im französischen Seefenchelöl (DELÉPINE, *C. r.* 150, 1062; *Bl.* [4] 7, 471; DEL., DE BELSUNGE, *Bl.* [4] 23, 31). — B. Aus Thymol durch Einw. von Methanol in Gegenwart von  $ThO_2$  bei 400—420° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 361), von Methyljodid und

Natriumäthylat (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] 4, 48) oder von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (GRUA, *R. A. L.* [5] 28 II, 284; *G.* 49 II, 165). —  $Kp_{745}$ : 211—212° (GRUA);  $Kp_{15}$ : 94—96° (DEL.).  $D_4^{20}$ : 0,9521;  $D_4^{25}$ : 0,9388 (DEL.). — Gibt mit Brom in Essigsäure 6-Brom-3-methoxy-p-cymol (GR., B., C.). Bei Einw. von Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  entsteht 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 780). Gibt mit Salpeterschwefelsäure 2.4.6-Trinitro-3-methoxy-toluol (GRUA).

Äthylthymyläther, Thymoläthyläther  $C_{11}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 536). *B.* Aus Thymol, Äthyljodid und alkoholisch-wäßriger Kalilauge (GRUA, *R. A. L.* [5] 28 II, 283; *G.* 49 II, 163). —  $Kp_{760}$ : 222° (G.). — Gibt mit Brom in Gegenwart von  $AlBr_3$  2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol (BONNEAUD, *Bl.* [4] 7, 780). Liefert mit Salpeterschwefelsäure bei 10° 4.6-Dinitro-3-äthoxy-toluol, bei 50° 2.4.6-Trinitro-3-äthoxy-toluol (G.).

Phenylthymyläther  $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S.* 536). *B.* Über Bildung durch Destillation von Thymolkalium mit benzolsulfonsaurem Natrium vgl. NOLLAU, DANIELS, *Am. Soc.* 36, 1890.

[4-Nitro-benzyl]-thymyläther  $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Aus Thymol und 4-Nitro-benzylbromid in alkal. Lösung (REID, *Am. Soc.* 39, 307). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). *F.*: 85,5°.

Äthylenglykol-monothymyläther, [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-thymyl-äther  $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Thymol und Äthylendioxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol bei ca. 70° (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2134). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 53—54°.

$\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -thymyläther,  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -thymoxy-propan  $C_{13}H_{19}O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus dem Thymyläther des Glycids durch Erwärmen mit konz. Salzsäure (MARLE, *Soc.* 101, 316). —  $Kp_{14,5}$ : 181,5° (korr.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 107,5° (korr.).

Glycerin- $\alpha$ -thymyläther  $C_{15}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Thymol und Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin in alkal. Lösung (MARLE, *Soc.* 101, 311). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 57° (korr.).  $Kp_{21}$ : 210,5° (korr.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther.

Chloressigsäurethymylester  $C_{13}H_{17}O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Durch Einw. von Chloressigsäure und  $POCl_3$  oder von Chloracetylchlorid auf Thymol (J. D. RIEDEL, D. R. P. 260471; *C.* 1913 II, 106; *Frdl.* 11, 944). — Gelbliches, schwach nach Thymol riechendes Öl. *Kp.*: 262°.

Jodessigsäurethymylester  $C_{13}H_{17}O_2I = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2I$ . *B.* Aus Thymol und Jodacetylchlorid bei Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 233327; *C.* 1911 I, 1264; *Frdl.* 10, 1131). — Gelbliches Öl.  $Kp_{10}$ : 176—178°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Isovaleriansäurethymylester  $C_{15}H_{21}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Thymol und Isovaleriansäure in Gegenwart von  $POCl_3$  (EINHORN, *C.* 1915 II, 739). —  $Kp_{75}$ : 248—249°;  $Kp_{90}$ : 230°;  $Kp_{300}$ : 194°.  $D_4^{20}$ : 0,9590. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Kohlensäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthylester]-thymylester, [ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-thymyl-carbonat  $C_{17}H_{27}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Chlorameisensäurethymylester und  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (EINHORN, ROTHLAUF, A. 382, 255; *Er.*, D. R. P. 224108, 224160; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1087, 1090). — Gelbe Flüssigkeit. Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in [ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-thymyl-äther über. — Hydrobromid. Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 160°. Leicht löslich in Wasser. — Citrat  $C_{17}H_{27}O_3N + C_6H_8O_7$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 105—106° (*Er.*, D. R. P. 224108). Leicht löslich in Wasser und Aceton, ziemlich schwer in Essigester und Benzol.

Kohlensäure-thymylester-chlorid, Chlorameisensäurethymylester  $C_{11}H_{13}O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot COCl$  (*S.* 538). *B.* Aus Thymol und Phosgen bei Gegenwart von Chinolin in Benzol (EINHORN, ROTHLAUF, A. 382, 255) oder bei Gegenwart von  $Na_2CO_3$  in Toluol (MERCK, D. R. P. 251805; *C.* 1912 II, 1503; *Frdl.* 11, 84). —  $Kp_{10}$ : 106° (M.);  $Kp_{25}$ : 122—124° (*Er.*, R.).

[ $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-carbamidsäure-thymylester  $C_{16}H_{23}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Carbamidsäurethymylester und  $\alpha$ -Brom-isovalerylbromid in Gegenwart von Dimethylanilin bei 70—80° (J. D. RIEDEL, D. R. P. 263018; *C.* 1913 II, 729; *Frdl.* 11, 944). — *F.*: 137°. Schwer löslich in Äther.

Thymoxyessigsäure  $C_{11}H_{15}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (*S.* 538). Spaltung durch KOH bei 275°: F. FISCHER, GLUUD, *C.* 1919 IV, 1052. Gibt mit Mercuriacetat



in heißem Wasser das Anhydrid der Hydroxymercuri-thymoxyessigsäure (Syst. No. 2350) (BAYNE & Co., D. R. P. 261229; *C.* 1913 II, 193; *Frdl.* 11, 1105).

**Isovaleryloxyessigsäure-thymylester, Isovalerylglykolsäure-thymylester**  $C_{15}H_{24}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Chloressigsäurethymylester mit isovaleriansaurem Natrium (J. D. RIEDEL, D. R. P. 260471; *C.* 1913 II, 106; *Frdl.* 11, 944). — Gelbliche Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 207–209°. D. 1,037.

**[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-thymyl-äther**  $C_{16}H_{27}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus [ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-thymyl-carbonat durch Destillation unter vermindertem Druck (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 256; *Er.*, D. R. P. 224160; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1090). — Öl. — Citrat  $C_{16}H_{27}ON + C_6H_5O_2$ . Prismen (aus absol. Alkohol). *F.*: 142–143°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Aceton und Essigester, schwer löslich in Benzol.

**$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -thymoxy- $\gamma$ -dimethylamino-propan**  $C_{15}H_{25}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Thymyläther des Glycids durch Einw. von Dimethylamin (FOURNEAU, *C.* 1910 I, 1134; POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 228205; *C.* 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173). — Erstarrt beim Abkühlen.  $Kp_{11}$ : 177°.

**Jodmethylat**  $C_{15}H_{25}O_2NI = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . I. Blättchen (aus absol. Alkohol). *F.*: 160° (FOURNEAU, *C.* 1910 I, 1134; POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 228205; *C.* 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173).

**Schwefligsäuredithymylester, Dithymylsulfid**  $C_{30}H_{46}O_2S = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot O]_2SO$ . *B.* Aus Thymol und  $SOCl_2$  bei Gegenwart von Pyridin in  $CS_2$  (RICHTER, *B.* 49, 2342). — Ölig. — Sehr beständig gegen Wasser und Alkalien. Gibt mit konz. Schwefelsäure ein gemischtes Sulfat aus Orthoschwefligsäuretrithymylester und Orthoschwefligsäuredithymylester (s. u.) (*R.*, *A.* 416, 301).

**Orthoschwefligsäuretrithymylester, Trithymylorthoschweflige Säure**  $C_{30}H_{46}O_4S = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot O]_3S \cdot OH$  und salzartige Derivate vom Typus  $[(CH_3)_2CH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot O]_3S \cdot Ac$ . *B.* Man löst das gemischte Sulfat aus Orthoschwefligsäuretrithymylester und Orthoschwefligsäuredithymylester (s. u.) in warmer Kalilauge, verdünnt mit Wasser und setzt eine wäbr. Lösung von Pyridin und Pyridinhydrochlorid zu (RICHTER, *A.* 416, 301). — Amorphes Pulver. *F.*: 274–275° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und heißem Alkohol. —  $C_{30}H_{46}O_4S \cdot Cl$ . Amorph. Färbt sich bei 295–300° dunkel, ohne zu schmelzen. Nur in Alkalien löslich. —  $C_{30}H_{46}O_4S \cdot Br$ . Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 330° bis 340°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien unter Zersetzung. —  $C_{30}H_{46}O_4S \cdot I$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). In Alkohol leichter löslich als das Bromid. —  $(C_{30}H_{46}O_4S)_2SO_4$ . Amorph. *F.*: 280–281° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. —  $C_{30}H_{46}O_4S \cdot NO_3$ . Tafeln (aus Alkohol). Schwärzt sich bei 285–290°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

**Gemischtes Sulfat aus Orthoschwefligsäuretrithymylester und Orthoschwefligsäuredithymylester**  $C_{60}H_{86}O_{10}S_3 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot O]_3S \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot S(OH)[O \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . *B.* Durch Lösen von Dithymylsulfid in konz. Schwefelsäure und Eingießen in Wasser (*R.*, *A.* 416, 301). Amorphes Pulver (aus Alkohol + Äther). *F.*: 232° unter Schwarzfärbung. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Aceton; löslich in Essigsäure und Alkalien unter Zersetzung, unlöslich in Ammoniak. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung.

**6-Chlor-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 6-Chlor-3-oxy-p-cymol, 4-Chlor-thymol**  $C_{11}H_{13}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4Cl(CH_3) \cdot OH$  (*S.* 539). *B.* Aus Thymol und Chlor in Eisessig (ROBERTSON, BRISCOE, *Soc.* 101, 1968). — *F.*: 58°. — Einw. von Brom in Eisessig: *R.*, *B.*, *Soc.* 101, 1966, 1971. Liefert mit Salpetersäure in Eisessig unterhalb 20° 4-Nitro-thymol und ein öliges Gemisch von 2-Chlor-4-nitro-thymol und 2,4-Dinitro-thymol; bei Behandlung der Lösung von 4-Chlor-thymol in Äther mit 25%iger Salpetersäure oder der Lösung in Petroläther mit salpetriger Säure erhält man 2-Chlor-4-nitro-thymol. Durch Einw. von  $NO_2$  in Chloroform bei –20° entsteht 6-Chlor-2,5,6-trinitro-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1,4)-on-(3).

**2,6-Dichlor-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2,6-Dichlor-3-oxy-p-cymol, 2,4-Dichlor-thymol**  $C_{10}H_{11}OCl_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl_2(CH_3) \cdot OH$  (*S.* 540). *B.* Aus 2,6,6-Trichlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1,4)-on-(3) durch Behandeln mit KI in Eisessig (CROWTHER, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 544). — Gelbliches Öl.  $Kp_{12}$ : 135°. — Wird durch Luft und Licht allmählich dunkel gefärbt. Geht bei der Einw. von Chlor wieder in 2,6,6-Trichlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1,4)-on-(3) über.

**2,6-Dichlor-3-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2,6-Dichlor-3-methoxy-p-cymol**  $C_{11}H_{14}OCl_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl_2(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2,4-Dichlor-thymol und Dimethylsulfat (CROWTHER, Mc COMBIE, *Soc.* 103, 544). — Gelbes Öl.  $Kp_{13}$ : 129°.

**x.x.x-Trichlor-thymol**  $C_{10}H_{11}OCl_3 = C_{10}H_{10}Cl_3 \cdot OH$  (S. 540). Vgl. 2.6.6-Trichlor-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), Syst. No. 620.

**x.x.x.x-Pentachlor-thymol**  $C_{10}H_5OCl_5 = C_{10}H_4Cl_5 \cdot OH$  (S. 540). Vgl. 2.5.6.6-Tetrachlor-1-methyl-4-[ $\alpha$ -chlor-isopropyl]-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), Syst. No. 620.

**6-Brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol**, **6-Brom-3-oxy-p-cymol**, **4-Brom-thymol**  $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4Br(CH_3) \cdot OH$  (S. 540). Einw. von Chlor in Eisessig: ROBERTSON, BRISCOE, Soc. 101, 1966, 1972. Gibt mit  $NO_2$  in Chloroform bei  $-20^\circ$  4-Nitrothymol (R., B., Soc. 101, 1970).

**6-Brom-3-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol**, **6-Brom-3-methoxy-p-cymol**  $C_{11}H_{15}OBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4Br(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 540). B. Aus Methylthymyläther und Brom in Eisessig (GIGNARD, BELLET, COURTOT, A. ch. [9] 4, 48). — Gelbliche Flüssigkeit.  $K_p$ : 129—130°.

**2.6.4'.4'.4'.4'-Hexabrom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol**, **2.6-Dibrom-3-oxy-1-methyl-4-[ $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -tetrabrom-isopropyl]-benzol**, **Hexabromthymol**  $C_{10}H_5OBr_6 = (CH_2Br)(CHBr_2)CBr \cdot C_6HBr_4(CH_3) \cdot OH$ . Ist die im *Hptw.* (S. 541) mit der Formel  $(CH_2)(CHBr_2)CBr \cdot C_6H_4Br_3(CH_3) \cdot OH$  aufgeführte Verbindung; zur Konstitution vgl. FRIES, A. 372, 205. — B. Aus Thymol und Brom in Chloroform bei 60—70° (F., A. 372, 216). — F: 152°. — [Wird durch wasserhaltige Reagenzien ... in Pentabromdehydrothymol ... verwandelt (B., S.); F., A. 372, 216]. Liefert mit fein verteiltem Kupfer in Äther  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen (F., GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 290). Gibt mit Methanol bei 100°  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen (Syst. No. 560a) und wenig 2.5.7-Tribrom-2-methoxy-6-methyl-3-methylen-cumaran (Syst. No. 2464) (F., A. 372, 212, 219; vgl. F., Gr.-S., W., A. 402, 263).

**6-Jod-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol**, **6-Jod-3-oxy-p-cymol**, **4-Jod-thymol**  $C_{10}H_{13}OI = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4I(CH_3) \cdot OH$  (S. 541). B. Man trägt Jod-Kaliumjodid-Lösung bei Wasserbadtemperatur in eine mit starkem Ammoniak versetzte Lösung von Thymol in verd. Natronlauge ein (DATTA, PROSAD, Am. Soc. 39, 444).

**6-Nitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol**, **6-Nitro-3-oxy-p-cymol**, **4-Nitro-thymol**  $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(NO_2)(CH_3) \cdot OH$  (S. 542). B. Über Bildung durch Sulfurieren von Thymol und Behandeln der wäßr. Lösung der Sulfonsäure mit Stickoxyden vgl. DATTA, VARMA, Am. Soc. 41, 2042. Neben anderen Verbindungen beim Nitrieren von 4-Chlor-thymol in Eisessig mit verd. Salpetersäure unterhalb 20° (ROBERTSON, BRISCOE, Soc. 101, 1968). Durch Einw. von Phenylhydrazin-nitrat in Äther auf Thymochinon in Chloroform (CHARRIER, G. 45 I, 523). — F: 140° (R., B.), 140—142° (CH.).

**2-Chlor-6-nitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol**, **2-Chlor-6-nitro-3-oxy-p-cymol**, **2-Chlor-4-nitro-thymol**  $C_{10}H_{13}O_2NCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6HCl(NO_2)(CH_3) \cdot OH$  (S. 542). B. Aus 4-Chlor-thymol bei der Einw. von Salpetersäure in Eisessig, von 25%iger Salpetersäure auf die Lösung in Äther oder von salpetriger Säure auf die Lösung in Petroläther (ROBERTSON, BRISCOE, Soc. 101, 1969). — F: 116°.

**Äthyläther des 2.4-Dinitro-thymols**  $C_{12}H_{15}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 543).

S. 543, Zeile 31 v. o. statt „2.6-Dinitro-thymols“ lies „2.4-Dinitro-thymols“.

**26. 4'-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol**, **4'-Oxy-p-cymol**. **Dimethyl-p-tolyl-carbinol**,  **$\beta$ -Oxy- $\beta$ -p-tolyl-propan**  $C_{10}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 544). B. Aus Methyl-p-tolyl-keton und Methylmagnesiumjodid (SMIRNOW, Ж. 41, 1374; C. 1910 I, 740; SABATIER, MURAT, C. r. 156, 185; A. ch. [9] 4, 272) oder aus Aceton und p-Tolylmagnesiumbromid (SA., M.). — Stark riechende Flüssigkeit.  $K_{p15}$ : 109°;  $D_4^{20}$ : 0,9769;  $n_D^{20}$ : 1,5162 (SM.). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 150° zu 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexan reduziert (SM.). Liefert beim Leiten der Dämpfe über  $ThO_2$  bei 350° 1-Methyl-4-isopropenyl-benzol (SA., M.).

**2.6-Dinitro-4'-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol(p)**, **2.6-Dinitro-4'-oxy-p-cymol(p)**  $C_{10}H_{13}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH(?)$ . B. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf p-Cymol bei tiefer Temperatur (ASCHAN, C. 1919 I, 227). — Prismen oder Tafeln. F: 90° bis 91°.

**27. 5-Oxy-1.3-diäthyl-benzol**, **3.5-Diäthyl-phenol**  $C_{10}H_{14}O = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot OH$  (S. 545). Liefert bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig 2.6-Diäthyl-benzochinon (HENDERSON, BOYD, Soc. 97, 1663). Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 160—170° 1.3-Diäthyl-cyclohexanol-(5) (H., B., Soc. 99, 2162). Liefert mit salpetriger Säure 2.6-Diäthyl-benzochinon-oxim-(1) (H., B., Soc. 97, 1664).

28. *3-Oxy-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, 3.5-Dimethyl-2-äthyl-phenol*  $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3(C_2H_5) \cdot OH$ . B. Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon beim Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, BORSCHKE, B. 48, 1724). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80–81°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt mit  $FeCl_3$  eine grünliche Färbung.

Methyläther  $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3(C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$ .  $Kp_{10}$ : 110° (v. AU., B., B. 48, 1725).

29. *2<sup>1</sup>-Oxy-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol*  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (S. 546). B. Aus 2<sup>1</sup>-Amino-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol durch Behandlung mit  $NaNO_2$  und verd. Essigsäure und Verseifung des entstandenen Acetats mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ISHIZAKA, B. 47, 2461). —  $Kp_{14}$ : 124–125°.

30. *5<sup>1</sup>-Oxy-1.3-dimethyl-5-äthyl-benzol, 3.5-Dimethyl-β-phenäthylalkohol*  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von 3.5-Dimethyl-phenyllessigsäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (CARRÉ, C. r. 151, 151; Bl. [4] 7, 845). — Flüssigkeit von schwachem Rosengeruch.  $Kp_{15}$ : 134–135°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 99°.

Acetat  $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp_{13}$ : 138–139° (C., C. r. 151, 151; Bl. [4] 7, 845).

31. *5-Oxy-1.2.3.4-tetramethyl-benzol, 2.3.4.5-Tetramethyl-phenol<sup>1)</sup>*  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_4C_6H \cdot OH$  (S. 546). B. Neben anderen Verbindungen bei der Umsetzung von p-Xylochinon mit Methylmagnesiumjodid (BAMBERGER, BLANGEY, A. 384, 307). — F: 82,5–83,5°. Sehr wenig löslich in Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt in wäßr. Lösung mit  $FeCl_3$  eine weißlichgelbe Trübung.

32. *2<sup>1</sup>-Oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 2.4.6-Trimethyl-benzylalkohol, Mesitylcarbinol*  $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Polyoxymethylen auf Mesitylmagnesiumbromid (CARRÉ, C. r. 151, 150; Bl. [4] 7, 842). Durch Einw. von alkoh. Natronlauge auf 2<sup>1</sup>-Brom-1.2.3.5-tetramethyl-benzol (C.). — Nadeln. F: 88–89°.  $Kp_{15}$ : 140–141°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Wird durch alkal.  $MnO_4$ -Lösung zu Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5) oxydiert. — Das Phenylurethan schmilzt bei 124–125°.

Bis-[2.4.6-trimethyl-benzyl]-äther  $C_{20}H_{26}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Polyoxymethylen auf Mesitylmagnesiumbromid (CARRÉ, C. r. 151, 151; Bl. [4] 7, 843). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Ziemlich löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Gibt mit HBr in Eisessig bei 100° 2<sup>1</sup>-Brom-1.2.3.5-tetramethyl-benzol.

33. *Alkohol  $C_{10}H_{14}O$  aus Steinkohle.* B. Neben anderen Verbindungen bei der Destillation der Fettkohle von Montrambert unter vermindertem Druck (PYCET, KAISER, LABOUCHE, C. r. 165, 114; P., A. ch. [9] 10, 279). —  $Kp$ : 213–215°.  $D_4^{20}$ : 0,9884. Unlöslich in Alkalien. — Verändert sich, namentlich bei Luftzutritt, ziemlich rasch.

Acetat  $C_{11}H_{16}O_2 = C_{10}H_{13} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp$ : 226–229°;  $D_4^{20}$ : 1,0010 (P., K., L., C. r. 165, 114; P., A. ch. [9] 10, 280).

## 6. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O$ .

1. *1<sup>1</sup>-Oxy-1-n-amy]-benzol, s-Phenyl-n-amy]alkohol, s-Oxy-a-phenyl-pentanol*  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus δ-Phenyl-butylmagnesiumbromid und Polyoxymethylen (v. BRAUN, B. 44, 2872). Aus dem Acetat (s. u.) durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (v. B.). Durch Reduktion von δ-Phenyl-n-valeriansäureäthylester mit Natrium und Alkohol (v. B., DEUTSCH, B. 45, 2178). — Nach Citronen riechende Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 155°.

Phenyläther  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Aus [s-Chlor-n-amy]-benzol und Natriumphenolat in siedendem Alkohol (v. BRAUN, B. 43, 2851). — Dickflüssig.  $Kp_{14}$ : 198°.

Acetat  $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von [s-Chlor-n-amy]-benzol mit Kaliumacetat und Eisessig (v. BRAUN, B. 44, 2873). —  $Kp_{11}$ : 155°.

s-Phenyl-n-amylnitrit  $C_{11}H_{16}O_2N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$ . B. Neben [s-Nitro-n-amy]-benzol aus [s-Jod-n-amy]-benzol und  $AgNO_3$  in Äther (v. BRAUN, KRUBER, B. 45, 399). —  $Kp_{10}$ : 130–135°.

<sup>1)</sup> Die in der Literatur übliche Bezeichnung dieser Verbindung als „Prennitenol“ ist nicht mehr zweckmäßig, nachdem die Prennitsäure sich als Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5) erwiesen hat.

***o*-Phenyl-*n*-amylmercaptan**  $C_{11}H_{16}S = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot SH$ . B. Durch Erwärmen von Dithiocarbamidsäure-*[o*-phenyl-*n*-amyl-ester] (s. u.) mit Natronlauge (v. BRAUN, B. 45, 1566). —  $Kp_{10}$ : 132–134°. Riecht widerwärtig und verursacht Kopfschmerzen und Übelkeit.

**Dithiocarbamidsäure-*[o*-phenyl-*n*-amylester]**  $C_{11}H_{15}NS_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus *[o*-Brom-*n*-amyl]-benzol und dithiocarbamidsaurem Ammonium (v. BRAUN, B. 45, 1566). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 75°.

2. ***[a*-Oxy-*a*-methyl-butyl]-benzol, Methyl-propyl-phenyl-carbinol, *β*-Oxy-*β*-phenyl-pentan**  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

***β*-Äthoxy-*β*-phenyl-pentan**  $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Acetophenondiäthylacetal und Propylmagnesiumbromid bei 80–90° (SPÄTH, M. 35, 332). —  $Kp_{12}$ : 92–93°.

3. ***[a*-Oxy-*β*-methyl-butyl]-benzol, sek.-Butyl-phenyl-carbinol, *a*-Oxy-*β*-methyl-*a*-phenyl-butan**  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus *ω*-Methyl-*ω*-äthyl-acetophenon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (DUMESNIL, A. ch. [9] 8, 78). —  $Kp_{13}$ : 120°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln.

**Acetat**  $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{16}$ : 123° (D., A. ch. [9] 8, 80). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

4. ***[β*-Oxy-*β*-methyl-butyl]-benzol, Methyl-äthyl-benzyl-carbinol, *β*-Oxy-*β*-methyl-*a*-phenyl-butan**  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 547). B. Zur Bildung aus Benzylmagnesiumchlorid und Methyläthylketon vgl. DAVIES, KIPPING, Soc. 99, 298. —  $Kp_{147}$ : 215–225° (unter Abspaltung von Wasser).

5. **4-Oxy-1-isoamyl-benzol, *p*-Isoamyl-phenol**  $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**4-Methoxy-1-isoamyl-benzol**  $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Methoxybenzylbromid und Isobutylmagnesiumbromid (SPÄTH, M. 34, 2005). —  $Kp_{18}$ : 126–127°.

6. **1'-Oxy-1-isoamyl-benzol, Isobutyl-phenyl-carbinol, *δ*-Oxy-*β*-methyl-*δ*-phenyl-butan**  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 548).

S. 548, Z. 16 v. o. statt „magnesiumchlorid“ lies „magnesiumbromid“.

7. **1'-Oxy-1-isoamyl-benzol, Dimethyl-*β*-phenethyl-carbinol, *β*-Oxy-*β*-methyl-*δ*-phenyl-butan**  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 548). B. Bei der Reduktion von Dimethyl-phenylacetylen-carbinol mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (SALKIND, ZK. 47, 2049; C. 1916 II, 384). — Erstarrt in Eis-Kochsalz-Gemisch nicht.  $Kp_{25}$ : 144°.  $D_4^{20}$ : 0,9778;  $D_4^{25}$ : 0,9626.  $n_D^{20}$ : 1,5077. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**Acetat**  $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp_{17}$ : 131°;  $D_4^{20}$ : 0,9987;  $D_4^{25}$ : 0,9831;  $n_D^{20}$ : 1,4882 (SALKIND, ZK. 47, 2050; C. 1916 II, 384).

8. **1'-Oxy-1-isoamyl-benzol, *β*-Methyl-*δ*-phenyl-butylalkohol, *a*-Oxy-*β*-methyl-*δ*-phenyl-butan**  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus *a*-Methyl-*γ*-phenyl-buttersäureäthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, B. 47, 264). —  $Kp_{18}$ : 145–148°.  $D_4^{20}$ : 0,9719.

9. ***[a*-Oxy-*a*-äthyl-propyl]-benzol, Diäthyl-phenyl-carbinol, *γ*-Oxy-*γ*-phenyl-pentan**  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$  (S. 548). B. Aus Methylbenzoat und Äthylmagnesiumjodid (ODDO, G. 41 I, 290). —  $Kp_{120}$ : 159–161°.

10. **4-Oxy-1-tert.-amyl-benzol, 4-tert.-Amyl-phenol**  $C_{11}H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 548). B. Durch Erhitzen von Trimethyläthylphenol mit Phenol und *p*-Toluolsulfonsäure auf 100° im Einschlußrohr (WURTS, C. 1912 II, 1006). — F: 93°.

**Carbamidsäure-*[4*-tert.-amyl-phenylester]**  $C_{13}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 4-tert.-Amyl-phenol durch Umsetzung mit Phosgen und Dimethyl-anilin in Benzol und Behandlung des entstandenen Chlorameisensäureesters mit wäßr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 296889; C. 1917 I, 714; Frdl. 13, 780). — Krystalle (aus Petrol-äther). F: 73–74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser.

11. ***[a*-Oxy-*a*-*β*-dimethyl-propyl]-benzol, Methyl-isopropyl-phenyl-carbinol, *γ*-Oxy-*β*-methyl-*γ*-phenyl-butan**  $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 549). B. Aus Isopropylmagnesiumbromid und Acetophenon (AUWERS, EISENLOHR, J. pr. [2] 82, 93). —  $Kp_{24}$ : 118°. — Gibt beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure *α,β*-Trimethyl-styrol.

12. *[ $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -dimethyl-propyl]-benzol, Dimethyl- $\alpha$ -phenäthyl-carbinol,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -phenyl-butan*  $C_{11}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha$ -Phenäthyl-magnesiumbromid und Aceton bei  $-20^\circ$  (LEPIN, *J.* 44, 1185; C. 1913 II, 2081). — Dickflüssig.  $Kp_{15}$ : 105–107°.  $D_4^{20}$ : 0,9954;  $D_4^{25}$ : 0,9794.  $n_D^{20}$ : 1,5193. — Durch Sättigen mit HBr unter Kühlung, längeres Aufbewahren des Gemisches, Erwärmen auf  $50-60^\circ$  und Destillation unter vermindertem Druck erhält man  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethyl-styrol,  $\beta$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -phenyl-butan und andere Produkte.

13. *4-Oxy-1-[ $\beta,\beta$ -dimethyl-propyl]-benzol*  $C_{11}H_{18}O = (CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

*4-Methoxy-1-[ $\beta,\beta$ -dimethyl-propyl]-benzol*  $C_{13}H_{20}O = (CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus p-Methoxy-benzylbromid und tert.-Butylmagnesiumchlorid, neben anderen Verbindungen (SPÄTH, M. 34, 2005). —  $Kp_8$ : 103–104°.

14. *[ $\alpha$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl-propyl]-benzol, tert.-Butyl-phenyl-carbinol,  $\alpha$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-propan*  $C_{11}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_3$ . B. Aus tert.-Butylmagnesiumchlorid und Benzaldehyd bei  $-20^\circ$  (LEPIN, *J.* 44, 1176; C. 1913 II, 2081). Aus tert.-Butyl-phenyl-keton durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (LUCAS, C. r. 150, 1061) oder durch Einw. von Propylmagnesiumjodid oder Isopropylmagnesiumjodid (LÜ.; RAMART-LUCAS, A. ch. [8] 30, 361, 363). — Scharf riechende Nadeln. F:  $45^\circ$  (LÜ.), ca.  $40^\circ$  (R.-LÜ.).  $Kp_8$ : 98–105° (LÜ.);  $Kp_{10}$ : 114–116° (R.-LÜ.). Leicht sublimierbar, mit Wasserdampf flüchtig (LÜ.). — Liefert mit HBr bei  $0^\circ$   $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-propan (LÜ.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 108–109° (R.-LÜ.).

15. *[ $\gamma$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl-propyl]-benzol,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -phenyl-propyl-alkohol,  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-propan*  $C_{11}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl-propionsäureamid mit Natrium und Alkohol, neben wenig  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -phenyl-propyl-amin (HALLER, BAUER, A. ch. [9] 9, 15). — Angenehm riechende Nadeln. F: 34–35°.  $Kp_{14,5}$ : 125–126°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 53–54° (H., B., A. ch. [9] 9, 18).

Formiat  $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$ .  $Kp_{15}$ : 130–131° (HALLER, BAUER, A. ch. [9] 9, 18).

Acetat  $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp_{19}$ : 136° (HALLER, BAUER, A. ch. [9] 9, 19).

16. *1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methyl-propyl]-benzol, Methyl-äthyl-p-tolyl-carbinol,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -p-tolyl-butan*  $C_{11}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus p-Tolylmagnesiumbromid und Methyläthylketon (RUPE, BÜRGIN, B. 44, 1219). — Flüssigkeit von aromatischem Geruch und süßem Geschmack.  $Kp_{10}$ : 108,5–109°. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das monomere, beim Schütteln mit 85–95%iger Ameisensäure das dimere  $\beta$ -p-Tolyl- $\beta$ -butylen.

Methyläther  $C_{13}H_{20}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Neben  $\beta$ -p-Tolyl- $\beta$ -butylen beim Kochen von  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -p-tolyl-butan mit methylalkoholischer Kalilauge (R., B., B. 44, 1221). —  $Kp_{10}$ : 102,5–103,5°.

17. *6-Oxy-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, 2-Methyl-4-tert.-butyl-phenol*  $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$  (S. 550). Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel unterhalb  $160^\circ$  1-Methyl-3-tert.-butyl-cyclohexanol-(6) (DARZENS, ROST, C. r. 152, 608).

18. *5-Oxy-1,2-dimethyl-4-isopropyl-benzol, 4,5-Dimethyl-2-isopropyl-phenol, 4-Methyl-thymol*  $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus p-Thymotin-aldehyd durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLEMMENSEN, B. 47, 62). — Rhomboeder (aus Petroläther). F:  $70^\circ$ .  $Kp_{14,5}$ : 250–250,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Petroläther.

19. *1.1.3-Trimethyl-5-acetylenyl-cyclohexen-(3)-ol-(5)*  $C_{11}H_{16}O = H_2C < \begin{smallmatrix} C(CH_3) : CH \\ C(CH_3)_2 : CH_3 \end{smallmatrix} > C(OH) : C : CH$ . B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Acetylen-natrium auf Aceton bei  $-15^\circ$  (HESS, MUNDERLOH, B. 51, 383). — Scharf riechendes gelbliches Öl.  $Kp_{15}$ : 115–116°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

20. *6-Oxy-1,2,3,4,5-pentamethyl-benzol, Pentamethylphenol*  $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_5C_6 \cdot OH$  (S. 551). B. (Durch Diazotieren... (HOFMANN, B. 18, 1826); DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, B. 50, 1543). — 1 Liter siedendes Wasser löst ca. 1,5 g Pentamethylphenol. 1250 cm<sup>3</sup> 0,8 n-Kalilauge lösen bei Zimmertemperatur ca. 5 g, bei Siedetemperatur ca. 12 g. Beim Abkühlen der heißen alkal. Lösung oder beim Zusatz von Säure, festem Kaliumchlorid oder festem Kali zur kalten alkalischen Lösung scheidet sich freies Pentamethylphenol aus. — Gibt mit Benzoldiazoniumhydroxyd O-Benzolazo-pentamethylphenol  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot O$ .

$C_6(CH_3)_5$  (s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193); reagiert analog mit 1-Acetamino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4) und mit 1-Benzamino-naphthalin-diazoniumhydroxyd-(4).

21. **Alkohol  $C_{11}H_{18}O$  aus Steinkohle.** B. Bei der Destillation der Fettkohle von Montrambert unter vermindertem Druck, neben anderen Verbindungen (PICTET, KAISER, LABOUCHÈRE, *C. r.* 105, 114; P., *A. ch.* [9] 10, 280). — Kp: 226–228°.  $D_4^{20}$ : 0,9840. Unlöslich in Alkalien. — Verändert sich, namentlich an der Luft, ziemlich rasch.

Acetat  $C_{13}H_{18}O_2 = C_{11}H_{16} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Kp: 240–244°;  $D_4^{20}$ : 0,9974 (P., K., L., *C. r.* 105, 114; P., *A. ch.* [9] 10, 280).

## 7. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{18}O$ .

1. **1<sup>o</sup>-Oxy-1-n-hexyl-benzol,  $\zeta$ -Phenyl-n-hexylalkohol,  $\zeta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-hexan**  $C_{12}H_{18}O = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei der Reduktion von  $\epsilon$ -Phenyl-n-capronsäureäthylester mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, *B.* 44, 2876). — Flüssigkeit von schwachem, nicht besonders angenehmem Geruch.  $K_{P13}$ : 160–161°.

Methyläther  $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus  $\epsilon$ -Phenyl-n-amylnatriumbromid und Chlormethyläther (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* 45, 2177). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $K_{P13}$ : 140°.

Acetat  $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus [ $\zeta$ -Chlor-n-hexyl]-benzol durch Umsetzung mit Kaliumacetat und Eisessig (v. BRAUN, *B.* 44, 2876). — Flüssigkeit von schwachem Geruch.  $K_{P13}$ : 166–168°.

$\zeta$ -Phenyl-n-hexylnitrit  $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$ . B. Neben viel  $\zeta$ -Nitro- $\alpha$ -phenyl-n-hexan aus  $\zeta$ -Jod- $\alpha$ -phenyl-hexan durch Einw. von  $AgNO_2$  in Äther (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 45, 400). —  $K_{P11}$ : 143–148°.

2.  **$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methyl-n-amyll-benzol,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -phenyl-n-amyllalkohol,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -phenyl-pentan**  $C_{12}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von  $\omega$ -Methyl- $\omega$ -propyl-acetophenon mit Natrium und Alkohol (DUMESNIL, *A. ch.* [9] 8, 81). —  $K_{P12}$ : 126–127°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Acetat  $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $K_{P13}$ : 136° (D., *A. ch.* [9] 8, 82). Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Äther.

3. **4-Oxy-1-isohexyl-benzol**  $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

4-Methoxy-1-isohexyl-benzol  $C_{13}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Methoxy-benzylbromid und Isoamylmagnesiumbromid, neben anderen Verbindungen (SPÄTH, *M.* 34, 2005). —  $K_P$ : 125–125,5°.

4.  **$\epsilon$ -Oxy- $\delta$ -methyl-n-amyll-benzol,  $\beta$ -Methyl- $\epsilon$ -phenyl-n-amyllalkohol,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\epsilon$ -phenyl-pentan**  $C_{12}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -phenyl-n-valeriansäureäthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 47, 266). —  $K_{P20}$ : 159–160°.  $D_4^{20}$ : 0,9642.

5. **4-Oxy-1-[ $\beta$ -äthyl-butyl]-benzol,  $\gamma$ -[4-Oxy-benzyl]-pentan**  $C_{12}H_{18}O = (C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

4-Methoxy-1-[ $\beta$ -äthyl-butyl]-benzol,  $\gamma$ -[4-Methoxy-benzyl]-pentan  $C_{13}H_{20}O = (C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Methoxy-benzylbromid und  $(C_2H_5)_2CH \cdot MgBr$  (SPÄTH, *M.* 34, 2006). — Schwach, aber eigenartig riechende Flüssigkeit.  $K_P$ : 124–125°.

6.  **$\alpha$ -Oxy- $\alpha,\beta,\beta$ -trimethyl-propyl-benzol, Methyl-tert.-butyl-phenyl-carbinol,  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -phenyl-butan**  $C_{12}H_{18}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2(OH) \cdot C(CH_3)_3$ . B. Aus  $\omega,\omega,\omega$ -Trimethyl-acetophenon und  $CH_3 \cdot MgI$  (LUCAS, *C. r.* 150, 1059; RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] 30, 353). Aus Pinakolin und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (R.-L., *C. r.* 154, 709; *A. ch.* [8] 30, 356). — Erstarrt bis  $-40^\circ$  nicht;  $K_{P13}$ : 116–117°;  $D_4^{20}$ : 0,9708;  $n_D^{20}$ : 1,5094;  $n_D^{25}$ : 1,5135;  $n_D^{30}$ : 1,5244;  $n_D^{35}$ : 1,5314 (R.-L., *A. ch.* [8] 30, 354). — Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig  $\omega,\omega,\omega$ -Trimethyl-acetophenon, Acetophenon und Benzoesäure (R.-L., *A. ch.* [8] 30, 355). Liefert bei längerem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck oder beim Kochen mit 1n-Ameisensäure oder mit Acetylchlorid und Acetanhydrid  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -butyl, dem vielleicht 1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-cyclopropan beigemengt ist (L., *C. r.* 150, 1059; 153, 1772; R.-L., *A. ch.* [8] 30, 382). Bildet mit Phenylisocyanat kein Phenylurethan; beim Erwärmen des Reaktionsgemisches entsteht Diphenylharnstoff (R.-L., *A. ch.* [8] 30, 355).

7. **1-Methyl-2-[ $\gamma$ -oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl-propyl]-benzol,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -o-tolyl-propylalkohol,  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -o-tolyl-propan**  $C_{12}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -o-tolyl-propionsäure-

amid mit Natrium und Alkohol, neben etwas  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -o-tolyl-propylamin (HALLER, BAUER, C. r. 153, 26; A. ch. [9] 9, 21). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 142—143°.

8. **1-Methyl-3-[ $\gamma$ -oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl-propyl]-benzol,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -m-tolyl-propylalkohol,  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -m-tolyl-propan**  $C_{15}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -m-tolyl-propion-säureamid mit Natrium und Alkohol, neben etwas  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -m-tolyl-propylamin (HALLER, BAUER, C. r. 153, 27; A. ch. [9] 9, 22). —  $Kp_{15}$ : 139—140°.

9. **1-Methyl-4-[ $\gamma$ -oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl-propyl]-benzol,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -p-tolyl-propylalkohol,  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -p-tolyl-propan**  $C_{15}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -p-tolyl-propion-säureamid mit Natrium und Alkohol (HALLER, BAUER, C. r. 153, 27; A. ch. [9] 9, 23). — Nadeln. F: 37°.  $Kp_{15}$ : 141°.

10. **2-Oxy-1,3-dipropyl-benzol, 2,6-Dipropyl-phenol**  $C_{15}H_{18}O = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH$ . B. Aus 2,6-Diallyl-phenol und Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (CLAISEN, A. 418, 92). — Krystalle. F: 28°.  $Kp_{74}$ : 256°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 125°.

11. **4-Oxy-1,3-dipropyl-benzol, 2,4-Dipropyl-phenol**  $C_{15}H_{18}O = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH$ . B. Aus 3,5-Dipropyl-salicylsäure beim Kochen mit Dimethylanilin (CLAISEN, A. 418, 94). —  $Kp_{74}$ : 263°;  $Kp_{11}$ : 130°.  $D_{15}^{20}$ : 0,9350. — Das Phenylurethan schmilzt bei 131°.

12. **2 (oder 4) - Oxy - 1,3 - dimethyl - 5 - tert. - butyl - benzol**  $C_{15}H_{18}O = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Man schmilzt das Kaliumsalz der 1,3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure (2 oder 4) mit KOH (DARZENS, ROST, C. r. 152, 609). — F: 75°.  $Kp_4$ : 107°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei einer 160° nicht übersteigenden Temp. 1,3-Dimethyl-5-tert.-butyl-cyclohexanol (2 oder 4).

13. **3-Oxy-1,5-dimethyl-2,4-diäthyl-benzol, 3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenol**  $C_{15}H_{18}O = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus 3,5-Dimethyl-2,6-diacetyl-phenol durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (v. AUWERS, BORSCHKE, B. 48, 1727). — Nadeln (aus Petroläther). F: 88°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit  $FeCl_3$  keine Färbung.

Methyläther  $C_{15}H_{20}O = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenol und Dimethylsulfat (v. AU., B., B. 48, 1727). — Gelbliches Öl.  $Kp_{10}$ : 116—118°.

Äthyläther  $C_{15}H_{20}O = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-phenol, Äthyljodid und Natriumäthylat in absol. Alkohol (v. AU., B., B. 48, 1727). — Gelbes Öl.  $Kp$ : 254—255°.

## 8. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{20}O$ .

1. **1'-Oxy-1-n-heptyl-benzol,  $\alpha$ -Phenyl-n-heptylalkohol, n-Hexyl-phenyl-carbinol,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-n-heptan**  $C_{15}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . B. Aus Onanthol und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (COLAGICCHI, R. A. L. [5] 19 II, 601). —  $Kp$ : 275°;  $Kp_{40}$ : 176°;  $Kp_{35}$ : 156°.  $D$ : 0,946.  $n_D$ : 1,501. — Liefert beim Kochen mit Jod und rotem Phosphor ein Jodid ( $Kp_{38}$ : 140°) und eine hochsiedende, acetylenartig riechende Flüssigkeit. — Physiologisches Verhalten: C., R. A. L. [5] 19 II, 604. — Das Phenylurethan schmilzt bei 77°.

2. **1'-Oxy-1-n-heptyl-benzol,  $\eta$ -Phenyl-n-heptylalkohol,  $\eta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-n-heptan**  $C_{15}H_{20}O = C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\zeta$ -Phenyl-onanthsäure-äthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, B. 44, 2878). — Schwach rosenähnlich riechende Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 170—172°.

Acetat  $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\eta$ -Chlor- $\alpha$ -phenyl-heptan durch Einw. von Kaliumacetat und Eisessig (v. BRAUN, B. 44, 2879). — Flüssigkeit von schwachem, an Weinreben erinnerndem Geruch.  $Kp_{24}$ : 188—190°.

$\eta$ -Phenyl-n-heptylnitrit  $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$ . B. Neben  $\eta$ -Nitro- $\alpha$ -phenyl-heptan aus  $\eta$ -Jod- $\alpha$ -phenyl-heptan durch Einw. von  $AgNO_3$  in Äther (v. BRAUN, KRUBER, B. 45, 401). —  $Kp_{15}$ : 164—166°.

3. **[ $\zeta$ -Oxy- $\epsilon$ -methyl-n-hexyl]-benzol,  $\beta$ -Methyl- $\zeta$ -phenyl-n-hexylalkohol,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\zeta$ -phenyl-hexan**  $C_{15}H_{20}O = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus der Magnesiumverbindung des  $\epsilon$ -Brom- $\alpha$ -phenyl-hexans und Polyoxymethylen in Äther (v. BRAUN, DEUTSCH, SORMATLOCH, B. 45, 1258). — Flüssigkeit von süßlichem, anhaftendem Geruch.  $Kp_{15}$ : 160—163°.

4. **[ $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthyl-n-amyl]-benzol,  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -phenyl-n-amylalkohol,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ -phenyl-pentan**  $C_{15}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .



B. Aus  $\omega$ -Äthyl- $\omega$ -propyl-acetophenon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (DUMESNIL, A. ch. [9] 8, 82). —  $Kp_{11}$ :  $134^{\circ}$ . Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Acetat  $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{12}$ :  $144^{\circ}$ ; unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (D., A. ch. [9] 8, 83).

5.  $[\beta$ -Oxy- $\beta$ -äthyl- $n$ -amyl]-benzol, Äthyl-propyl-benzyl-carbinol,  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -benzyl-hexan  $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthyl-propylketon und Benzylchlorid in Gegenwart von Magnesium (DAVIES, KIPPING, Soc. 99, 298). —  $Kp_{20}$ :  $186^{\circ}$ .

6.  $[\delta$ -Oxy- $\alpha$ , $\delta$ -dimethyl- $n$ -amyl]-benzol,  $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl- $\delta$ -phenyl- $n$ -amyl-alkohol,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\epsilon$ -phenyl-hexan  $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Aceton auf die Magnesiumverbindung des  $[\gamma$ -Bromsek.-butyl]-benzols (V. BRAUN, KIRSCHBAUM, B. 52, 1730). —  $Kp_{11}$ :  $135^{\circ}$ .

7.  $[\alpha$ -Oxy- $\beta$ , $\beta$ -dimethyl- $n$ -amyl]-benzol,  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -phenyl- $n$ -amyl-alkohol,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ , $\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-pentan  $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\omega$ , $\omega$ -Dimethyl- $\omega$ -propyl-acetophenon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (HALLER, BAUER, C. r. 158, 826). —  $Kp_{16}$ :  $141$ – $142^{\circ}$ . — Das Phenylurethan schmilzt bei  $86^{\circ}$ .

8.  $[\epsilon$ -Oxy- $\beta$ , $\delta$ -dimethyl- $n$ -amyl]-benzol,  $\beta$ , $\delta$ -Dimethyl- $\epsilon$ -phenyl- $n$ -amyl-alkohol,  $\epsilon$ -Oxy- $\beta$ , $\delta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl-pentan  $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha$ , $\gamma$ -Dimethyl- $\delta$ -phenyl- $n$ -valeriansäureäthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (V. BRAUN, KIRSCHBAUM, B. 47, 268). —  $Kp_{17}$ :  $156$ – $158^{\circ}$ .  $D_4^{20}$ : 0,9549.

9. Dipropyl-phenyl-carbinol,  $\delta$ -Oxy- $\delta$ -phenyl-heptan  $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Butyron und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (AMOUROUX, MURAT, C. r. 154, 993; C. 1912 II, 103). — Flüssigkeit von fadem Geruch.  $Kp_{26}$ :  $134^{\circ}$ .  $D_4^{20}$ : 0,9589;  $D_4^{15}$ : 0,9470.  $n_D^{20}$ : 1,516. — Liefert beim Überleiten über Tonerde bei  $300^{\circ}$   $\delta$ -Phenyl- $\gamma$ -heptylen.

Acetat  $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp_{19}$ :  $160^{\circ}$  (geringe Zers.);  $D_4^{15}$ : 0,8973 (A., M., C. r. 154, 993; C. 1912 II, 103).

10. Äthyl-tert.-butyl-phenyl-carbinol,  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ , $\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -phenyl-pentan  $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot C(CH_3)_3$ . B. Aus tert.-Butyl-phenyl-keton und  $C_2H_5 \cdot MgI$  (LUCAS, C. r. 152, 1773; RAMART-LUCAS, A. ch. [8] 30, 358). In geringer Ausbeute aus Äthyl-tert.-butyl-keton und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (R.-L., C. r. 154, 710; A. ch. [8] 30, 360). —  $Kp_{11}$ :  $115$ – $116^{\circ}$ ;  $Kp_{18}$ :  $118$ – $120^{\circ}$ ;  $D_4^{20}$ : 0,9119;  $n_D^{20}$ : 1,5064;  $n_D^{15}$ : 1,5105;  $n_D^{10}$ : 1,5201 (R.-L., A. ch. [8] 30, 359, 360). — Wird bei der Destillation unter Atmosphärendruck oder beim Kochen mit Ameisensäure zum Teil, beim Kochen mit Acetanhydrid und Acetylchlorid vollständig in  $\delta$ , $\delta$ -Dimethyl- $\gamma$ -phenyl- $\beta$ -amylen übergeführt (L., C. r. 152, 1773; R.-L., A. ch. [9] 30, 388).

11. Diisopropyl-phenyl-carbinol,  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ , $\delta$ -dimethyl- $\gamma$ -phenyl-pentan  $C_{13}H_{20}O = C_6H_5 \cdot C(OH)[CH(CH_3)_2]_2$ . B. Aus Diisopropylketon und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (MURAT, AMOUROUX, C. 1914 I, 958; Bl. [4] 15, 160). — Schwach gelbliche, zähe Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ :  $155$ – $158^{\circ}$ .  $D_4^{20}$ : 0,9755;  $D_4^{15}$ : 0,9602.  $n_D^{20}$ : 1,531. — Beim Leiten der Dämpfe über erhitztes  $ThO_2$  entsteht  $\beta$ , $\delta$ -Dimethyl- $\gamma$ -phenyl- $\beta$ -amylen.

## 9. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{22}O$ .

1. Dipropyl-benzyl-carbinol,  $\delta$ -Oxy- $\delta$ -benzyl-heptan  $C_{14}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Butyron und Benzylmagnesiumchlorid (AMOUROUX, MURAT, C. r. 154, 994; C. 1912 II, 104). — Gelbliche Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ :  $161$ – $163^{\circ}$ .  $D_4^{20}$ : 0,9506;  $D_4^{15}$ : 0,9386.  $n_D^{20}$ : 1,513. — Liefert beim Überleiten über Tonerde bei  $300^{\circ}$   $\delta$ -Benzyliden-heptan oder  $\delta$ -Benzyl- $\gamma$ -heptylen (Ergw. Bd. V, S. 243).

2. Diisopropyl-benzyl-carbinol,  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ , $\delta$ -dimethyl- $\gamma$ -benzyl-pentan  $C_{14}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)[CH(CH_3)_2]_2$ . B. Aus Diisopropylketon und Benzylmagnesiumchlorid (MURAT, AMOUROUX, C. 1914 I, 958; Bl. [4] 15, 161). — Bräunliche Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ :  $161$ – $164^{\circ}$ .  $D_4^{20}$ : 0,981.  $n_D^{20}$ : 1,538. — Beim Leiten der Dämpfe über erhitztes  $ThO_2$  entsteht  $\beta$ , $\delta$ -Dimethyl- $\gamma$ -benzyliden-pentan oder  $\beta$ , $\delta$ -Dimethyl- $\gamma$ -benzyl- $\beta$ -amylen (Ergw. Bd. V, S. 243).

3.  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -äthyl- $\beta$ -phenyl-pentan  $C_{14}H_{22}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2$ . B. Aus  $\omega$ -Methyl- $\omega$ , $\omega$ -diäthyl-acetophenon und  $CH_3 \cdot MgI$  (RAMART-LUCAS,



7. **Alkohol**  $C_{15}H_{24}O$  aus *Calmuswurzelöl*. V. In einem Calmuswurzelöl (SEMMLER, SPORNITZ, B. 46, 3700). —  $Kp_{13}$ : 150—160°.  $D^{20}$ : 0,9688.  $n_D^{20}$ : 1,5126;  $\alpha_D^{20}$ : +8°.

Acetat  $C_{17}H_{26}O_2 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp_{13}$ : 155—163°;  $D^{17}$ : 0,9727;  $n_D^{17}$ : 1,5100;  $\alpha_D^{17}$ : +4° (S., SP., B. 46, 3700).

8. **Betulol**  $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23} \cdot OH$ . V. Frei und als Ester im äther. Birkenknospenöl (v. SODEN, ELZE, B. 38, 1637; SEMMLER, JONAS, RICHTER, B. 51, 417). — Außerordentlich zähflüssiges Öl. Riecht schwach, beim Erwärmen an Weihrauch erinnernd; schmeckt bitter.  $Kp_{745}$ : 284—288° (teilweise Zersetzung);  $Kp_4$ : 138—140°;  $D^{18}$ : 0,975;  $\alpha$ : —35° (v. S., F.).  $Kp_{13}$ : 157—158°;  $D^{18}$ : 0,9777;  $n_D^{18}$ : 1,5150;  $\alpha_D^{18}$ : —26° 30' (S., J., R.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Äther in Gegenwart von Platin Tetrahydrobetulol (S. 59) und Tetrahydrobetulen (Ergw. Bd. V, S. 58) (S., J., R.). Gibt mit  $PCl_5$  in Petroläther oder mit HCl in absol. Äther Betulylchlorid (Ergw. Bd. V, S. 221) (S., J., R.).

Acetat  $C_{17}H_{26}O_2 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp_4$ : 142—144°;  $D^{15}$ : 0,986 (v. SODEN, ELZE, B. 38, 1638).  $Kp_{10}$ : 158—165°;  $D^{20}$ : 0,9854;  $n_D^{20}$ : 1,4962;  $\alpha_D^{20}$ : —12° (SEMMLER, JONAS, RICHTER, B. 51, 418).

9. **Tricyclobetulol**  $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23} \cdot OH$ . B. Beim Erwärmen von Betulylchlorid (Ergw. Bd. V, S. 221) mit Kalkmilch oder mit alkoh. Kalilauge (SEMMLER, JONAS, RICHTER, B. 51, 422). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 147—148°.  $Kp_{13}$ : 160—166°.  $D^{19}$ : 1,0022.  $n_D^{19}$ : 1,5160.  $\alpha_D^{19}$ : +14°.

Acetat  $C_{17}H_{26}O_2 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp_{13}$ : 170—176°;  $D^{22}$ : 1,0290;  $n_D^{22}$ : 1,5046;  $\alpha_D^{22}$ : +10° (S., J., R., B. 51, 423).

#### 10. Santalole $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23} \cdot OH$ .

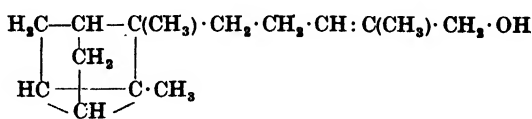
a) **Rohsantalol**  $C_{15}H_{24}O$  (S. 555). Über Zerlegung von Rohsantalol in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalol durch fraktionierte Destillation vgl. SEMMLER, RISSÉ, B. 46, 2306. Zur Reindarstellung von  $\alpha$ -Santalol führt man die niedrigersiedenden Anteile des Rohsantalols in die Phthalestersäure über, kristallisiert deren Strychninsalz wiederholt aus Essigester und Alkohol um und verseift mit alkoh. Kalilauge; zur Reindarstellung von  $\beta$ -Santalol verfäht man analog mit den höhersiedenden Anteilen des Rohsantalols (PAOLINI, DIVIZIA, R. A. L. [5] 23 II, 228).

Methoxymethyl-santalyl-äther  $C_{17}H_{26}O_2 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Santalol und Chlordimethyläther bei Gegenwart von Dimethylanilin in Toluol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 242421; C. 1912 I, 298; *Frdl.* 10, 1101). —  $Kp_1$ : 152—158°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Spaltet beim Erwärmen mit Mineralsäuren, besonders in alkoh. Lösung, Formaldehyd ab.

$\alpha$ -Brom-isovaleriansäure-santalylester  $C_{30}H_{31}O_2Br = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Man trägt  $\alpha$ -Brom-isovalerylbromid in eine Lösung von Sandelholzöl in Pyridin ein (J. D. RIEDEL, D. R. P. 275794; C. 1914 II, 279; *Frdl.* 12, 663). — Öl von schwachem, angenehmem Geruch. Löslich in Sandelholzöl und in Copaivabalsam.

Milchsäuresantalylester  $C_{16}H_{28}O_3 = C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Sandelholzöl mit Milchsäure oder deren Anhydrierungsprodukten auf 130—135° (MASON, C. 1911 II, 692). — Rötlichbraune Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und bitterem Geschmack.  $Kp_{90}$ : 250—260°. D: 1,050—1,065. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

b)  $\alpha$ -Santalol  $C_{15}H_{24}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 558). Isolierung aus Rohsantalol s. oben. — Eigenschaften eines durch Fraktionierung von Rohsantalol gewonnenen Präparats:  $Kp_{4,5}$ : 147—148°;  $D^{20}$ : 0,9745;  $n_D^{20}$ : 1,5055;  $[\alpha]_D^{20}$ : +0° 36' (SEMMLER, RISSÉ, B. 46, 2306). Eigenschaften eines aus dem Strychninsalz der Phthalestersäure gewonnenen Präparats:  $Kp_{10}$ : 159°;  $D^{15}$ : 0,979;  $n_D^{15}$ : 1,499;  $\alpha_D^{15}$ : +1° 10' (PAOLINI, DIVIZIA, R. A. L. [5] 23 II, 229). —  $\alpha$ -Santalol gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin in Eisessig Tetrahydrosantalol (Ergw. Bd. V, S. 58) (S., R.).



c)  $\beta$ -Santalol  $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{23} \cdot OH$  (S. 558). Isolierung aus Rohsantalol s. oben. — Eigenschaften eines durch Fraktionierung von Rohsantalol gewonnenen Präparats:  $Kp_5$ : 158—158,5°;  $D^{20}$ : 0,9717;  $n_D^{20}$ : 1,5136;  $[\alpha]_D^{20}$ : —41° 47' (SEMMLER, RISSÉ, B. 46, 2306). Eigenschaften eines aus dem Strychninsalz der Phthalestersäure gewonnenen Präparats:  $Kp_{10}$ : 168—169°;  $D^{15}$ : 0,9729;  $n_D^{15}$ : 1,5092;  $[\alpha]_D^{15}$ : —42,0° (PAOLINI, DIVIZIA, R. A. L. [5] 23 II, 229). —  $\beta$ -Santalol gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin in Eisessig Tetrahydrosantalol(?) und einen Alkohol  $C_{15}H_{22}O$  (S. 59) (S., R., B. 46, 2307).

11. *Gurjunenalkohol*  $C_{15}H_{34}O = C_{15}H_{33} \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von Gurjunenketon (Syst. No. 640) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, JAKUBOWICZ, B. 47, 1147). — F: 104°.  $K_{P11}$ : 155—159°. D: 1,001.  $n_D$ : 1,519.  $\alpha_D$ : +34°.

12. *Costol*  $C_{15}H_{34}O = C_{15}H_{33} \cdot OH$ . V. Im äther. Costuswurzelöl (SEMMLER, FELDSTEIN, B. 47, 2687). — B. Aus Costussäuremethylester (Syst. No. 946) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (S. F., B. 47, 2689). —  $K_{P11}$ : 169—171°;  $D^{21}$ : 0,9830;  $n_D$ : 1,520;  $\alpha_D$ : +13° (über den sauren Phthalsäureester gereinigtes Präparat aus Costuswurzelöl).  $K_{P15}$ : 176—179°;  $D^{21}$ : 0,9800;  $n_D$ : 1,516;  $\alpha_D$ : +20° (Präparat aus Costussäuremethylester). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig einen Aldehyd  $C_{15}H_{32}O$  (Syst. No. 640). Liefert mit  $PCl_5$  eine Verbindung  $C_{15}H_{33}Cl$  (Ergw. Bd. V, S. 226).

Acetat  $C_{17}H_{36}O_2 = C_{15}H_{33} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $K_{P11}$ : 174—177°;  $D^{21}$ : 0,9889;  $n_D$ : 1,502;  $\alpha_D$ : +19° (S. F., B. 47, 2687).

### 11. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{32}O$ .

1. *1-Methyl-1.3.3-triallyl-cyclohexanol* - (2)  $C_{16}H_{32}O =$   
 $H_3C \begin{array}{c} \diagup C(CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)) \\ \diagdown C(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \end{array} CH \cdot OH$ . B. Aus 1-Methyl-1.3.3-triallyl-cyclohexanon-(2) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, C. r. 159, 76). — Sehr zähe, angenehm riechende Flüssigkeit.  $K_{P15}$ : 160—161° (korr.). — Bildet kein Phenylurethan.

2. *1.7.7-Trimethyl-3.3-diallyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol* - (2), *3.3-Diallyl-borneol*  $C_{16}H_{32}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3.3-Diallylcampher durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (HALLER, LOUVRIER, A. ch. [9] 9, 212). — Tafeln (aus Äther). F: 47°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +77° 51' (in Alkohol; c = 3,4), 78° 46' (in Alkohol; c = 2,8). Leicht löslich in Alkohol und Benzin, löslich in Äther.

3. „*Homocedrenol*“  $C_{16}H_{32}O = C_{16}H_{31} \cdot OH$ . B. Aus Cedren und Formaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von  $H_2SO_4$  (PRINS, C. 1919 III, 1002; 1920 I, 425). —  $K_{P15}$ : 168—171°.  $D^{21}$ : 1,0270.  $n_D^{20}$ : 1,5183.

12. *4-Oxy-1-n-tetradecyl-benzol*, *4-n-Tetradecyl-phenol*,  $\alpha$ -[4-Oxy-phenyl]-tetradecan  $C_{20}H_{34}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von 4-Äthoxy-1-n-tetradecyl-benzol mit Eisessig-Chlorwasserstoff oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° (JOHNSON, KOHMANN, Am. Soc. 36, 1266). In geringer Menge durch Reduktion von 4-Myristyl-phenol mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (J., K.). — Prismen (aus Petroläther). F: 73—74°. Unlöslich in Wasser und in wäBr. Natronlauge.

4-Äthoxy-1-n-tetradecyl-benzol, 4-n-Tetradecyl-phenetol  $C_{22}H_{38}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch Reduktion von 4-Myristyl-phenetol mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, KOHMANN, Am. Soc. 36, 1266). — Krystalle (aus Alkohol). F: 36—36,5°.

### 13. Oxy-Verbindungen $C_{22}H_{38}O$ .

1. *4-Oxy-1-cetyl-benzol*, *4-Cetyl-phenol*,  $\alpha$ -[4-Oxy-phenyl]-hexadecan  $C_{26}H_{42}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 559). B. Aus 4-Cetyl-phenetol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150—180° im Einschlußrohr (JOHNSON, KOHMANN, Am. Soc. 36, 1264). — Nadeln (aus Petroläther). F: 78—79°. Unlöslich in Wasser und in Natronlauge.

4-Äthoxy-1-cetyl-benzol, 4-Cetyl-phenetol  $C_{28}H_{48}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 559). B. Durch Reduktion von 4-Palmityl-phenetol mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, KOHMANN, Am. Soc. 36, 1263). — F: 43—45°.

2.  $\alpha$ -[4-Oxy-n-hexadecyl]-benzol, *n-Pentadecyl-phenyl-carbinol*,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-hexadecan  $C_{22}H_{38}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von n-Pentadecyl-phenyl-keton mit Natrium und Alkohol (RYAN, NOLAN, C. 1913 II, 2050). — Krystalle. F: 53°. Leicht löslich in Petroläther, Benzol und Aceton.

14. *1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-n-hexadecyl]-benzol*, *n-Pentadecyl-p-tolyl-carbinol*,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -p-tolyl-hexadecan  $C_{22}H_{40}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von n-Pentadecyl-p-tolyl-keton mit Natrium und Alkohol (RYAN,

NOLAN, C. 1913 II, 2050). — Prismen (aus Alkohol). F: 44—45°. Leicht löslich in Äther, Benzol, warmem Alkohol, Chloroform und Petroläther. — Das Phenylurethan schmilzt bei 44°.

15. [ $\alpha$ -Oxy-n-octadecyl]-benzol, n-Heptadecyl-phenyl-carbinol,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-octadecan  $C_{24}H_{42}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ . B. Aus n-Heptadecyl-phenyl-keton durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (RYAN, NOLAN, C. 1913 II, 2050). — Krystalle (aus Alkohol). F: 59°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwer in Alkohol und Petroläther.

Acetat  $C_{26}H_{44}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ . Nadeln (R., N.).

## 5. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$ .

### 1. Oxy-Verbindungen $C_8H_8O$ .

1. 2-Oxy-1-vinyl-benzol, o-Oxy-styrol, o-Vinyl-phenol  $C_8H_8O = CH_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 560). F: 29°;  $K_{p12}$ : 93—94°;  $D_4^{25}$ : 1,0609 (unterkühlt);  $D_4^{20}$ : 1,0468;  $n_D^{25}$ : 1,5700;  $n_D^{20}$ : 1,5777;  $n_D^{17}$ : 1,5966;  $n_D^{14}$ : 1,6147 (v. AUWERS, A. 413, 296).

2-Methoxy-1-vinyl-benzol, o-Methoxy-styrol, o-Vinyl-anisol  $C_9H_{10}O = CH_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 560). B. Aus Methyläthercumarsäure beim Erhitzen unter vermindertem Druck (v. AUWERS, A. 413, 297). —  $K_{p12}$ : 83—84°.  $D_4^{25}$ : 1,0049.  $n_D^{25}$ : 1,5502;  $n_D^{20}$ : 1,5577;  $n_D^{17}$ : 1,5753;  $n_D^{14}$ : 1,5923.

S. 560, Z. 13 v. u. statt „Trimethyläthyl-[2-methoxy-phenyl]-“ lies „Trimethyl-[ $\beta$ -(2-methoxy-phenyl)-äthyl]-“.

1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dichlor-5-brom-2-methoxy-1-vinyl-benzol,  $\alpha,\beta$ -Dichlor-5-brom-2-methoxy-styrol  $C_8H_5OCl_2Br = CHCl : CCl \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus  $\omega$ -Chlor-5-brom-2-methoxy-acetophenon (Hptw. Bd. VIII, S. 86) und  $PCl_5$  auf dem Wasserbad (KUNCKELL, C. 1913 I, 1769). — Gelbbraunes Öl.  $K_{p25}$ : 210—215°.  $D^{18}$ : 1,3610. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

3.5-Dibrom-2-oxy-1-vinyl-benzol, 3.5-Dibrom-2-oxy-styrol  $C_8H_6OBr_2 = CH_2 : CH \cdot C_6H_3Br_2 \cdot OH$ . B. Aus 3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Tetrabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol in Äther bei der Einw. von Zink und konz. Salzsäure (FRIES, MOSKOPF, A. 372, 193). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 58°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Benzin und Petroläther. Liefert mit Brom 3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Tetrabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol.

3.5-Dibrom-2-acetoxy-1-vinyl-benzol, 3.5-Dibrom-2-acetoxy-styrol  $C_{10}H_8O_2Br_2 = CH_2 : CH \cdot C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Petroläther). F: 51° (FRIES, MOSKOPF, A. 372, 194).

3.5.1<sup>1</sup>-Tribrom-2-oxy-1-vinyl-benzol, 3.5. $\beta$ -Tribrom-2-oxy-styrol  $C_8H_5OBr_3 = CHBr : CH \cdot C_6H_2Br_3 \cdot OH$ . B. Aus 3.5.1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>.1<sup>3</sup>-Pentabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol in Äther bei der Einw. von Zink und konz. Salzsäure (FRIES, MOSKOPF, A. 372, 203). — Krystalle (aus Petroläther). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin und Petroläther.

3.5.1<sup>1</sup>-Tribrom-2-methoxy-1-vinyl-benzol, 3.5. $\beta$ -Tribrom-2-methoxy-styrol  $C_9H_6OBr_3 = CHBr : CH \cdot C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 3.5. $\beta$ -Tribrom-2-oxy-styrol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FRIES, MOSKOPF, A. 372, 204). — Blättchen (aus Petroläther). F: 64°. — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton Methyläther-3.5-dibrom-salicylsäure.

3.5.1<sup>1</sup>-Tribrom-2-acetoxy-1-vinyl-benzol, 3.5. $\beta$ -Tribrom-2-acetoxy-styrol  $C_{10}H_7O_2Br_3 = CHBr : CH \cdot C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Säulen (aus Petroläther). F: 132° (FRIES, MOSKOPF, A. 372, 204).

1<sup>1</sup>-Nitro-2-oxy-1-vinyl-benzol,  $\beta$ -Nitro-2-oxy-styrol  $C_8H_7O_2N = O_2N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Salicylaldehyd, Nitromethan und KOH in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 0° (REMFAY, Soc. 99, 286). — Gelbliche Nadeln. F: 133—134°.

3.1<sup>2</sup>-Dinitro-2-oxy-1-vinyl-benzol, 3. $\beta$ -Dinitro-2-oxy-styrol  $C_8H_6O_2N_2 = O_2N \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$ . B. Aus 3-Nitro-2-oxy-benzaldehyd, Nitromethan und KOH in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 0° (REMFAY, Soc. 99, 286). — Gelbliche Nadeln. F: 174—175°.

2. **3-Oxy-1-vinyl-benzol, m-Oxy-styrol, m-Vinyl-phenol**  $C_8H_8O = CH_2:CH:C_6H_4 \cdot OH$ .

1<sup>a</sup>. **Nitro-3-oxy-1-vinyl-benzol,  $\beta$ -Nitro-3-oxy-styrol**  $C_8H_7O_3N = O_2N \cdot CH:CH:C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus m-Oxy-benzaldehyd, Nitromethan und KOH in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 0° (REMFAY, Soc. 99, 286). — Gelbliche Nadeln. F: 132–133°.

3-[ $\beta$ -Nitro-vinyl]-phenoxyessigsäure-äthylester  $C_{12}H_{13}O_3N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-Formyl-phenoxyessigsäure-äthylester, Nitromethan und KOH in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 0° (REMFAY, Soc. 99, 286). — Gelbliche Krystalle. F: 147–148°.

3. **4-Oxy-1-vinyl-benzol, p-Oxy-styrol, p-Vinyl-phenol**  $C_8H_8O = CH_2:CH:C_6H_4 \cdot OH$ .

4-Methoxy-1-vinyl-benzol, p-Methoxy-styrol, p-Vinyl-anisol  $C_9H_{10}O = CH_2:CH:C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 561). B. Bei der Einw. von  $CH_3 \cdot MgI$  auf Anisaldehyd in Äther bei –3° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (MANNICH, JACOBSON, B. 43, 195).

1<sup>a</sup>. **Chlor-4-methoxy-1-vinyl-benzol,  $\beta$ -Chlor-4-methoxy-styrol**  $C_9H_9OCl = CHCl:CH:C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Man versetzt eine Lösung des Kaliumsalzes der Methyläther-p-cumarsäure mit Kaliumhypochlorit-Lösung und leitet in das eiskalte Gemisch  $CO_2$  ein (BORSCHKE, HEIMBÜRGER, B. 48, 456). — Riecht anisartig. Blättchen (aus Alkohol oder Äther). F: 34°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in 90%igem Alkohol 4-Methoxy-1-äthyl-benzol.

1<sup>a</sup>. **1<sup>a</sup>-Dichlor-4-äthoxy-1-vinyl-benzol,  $\alpha, \beta$ -Dichlor-4-äthoxy-styrol**  $C_{10}H_{10}OCl_2 = CHCl:CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\omega$ -Chlor-4-äthoxy-acetophenon und  $PCl_5$  auf dem Wasserbad (KUNCKELL, C. 1913 I, 1769). — Braungelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{28}$ : 170–180°.  $D_{20}^{20}$ : 1,243.

Bis-[4-( $\alpha, \beta$ -dichlor-vinyl)-phenyl]-äther  $C_{16}H_{10}OCl_4 = [CHCl:CCl \cdot C_6H_4]_2O$ . B. Aus Bis-[4-chloracetyl-phenyl]-äther und  $PCl_5$  auf dem Wasserbad (KUNCKELL, C. 1913 I, 1770). — Angenehm riechende, grünschimmernde Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 225°.

2.5.1<sup>a</sup>.1<sup>a</sup>(P). **Tetrachlor-4-methoxy-1-vinyl-benzol, 2.5. $\alpha, \beta$ (P)-Tetrachlor-4-methoxy-styrol**  $C_9H_7OCl_4 = CHCl:CCl \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von  $\omega$ -Chlor-4-methoxy-acetophenon mit überschüssigem  $PCl_5$  (KUNCKELL, C. 1913 I, 1769). — Gelbliche, aromatisch riechende Flüssigkeit.  $Kp_{18}$ : 165–175°.  $D_{17}^{17}$ : 1,44.

2.3.5.1<sup>a</sup>.1<sup>a</sup>(P). **Pentachlor-4-methoxy-1-vinyl-benzol, 2.3.5. $\alpha, \beta$ (P)-Pentachlor-4-methoxy-styrol**  $C_9H_5OCl_5 = CHCl:CCl \cdot C_6HCl_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Bei anhaltendem Kochen von  $\omega$ -Chlor-4-methoxy-acetophenon mit der 6-fachen Menge  $PCl_5$  (KUNCKELL, C. 1913 I, 1769). — Gelbes Öl, das beim Aufbewahren erstarrt.  $Kp_{20}$ : 180–190°.  $D_{18}^{18}$ : 1,61.

1<sup>a</sup>. **Brom-4-methoxy-1-vinyl-benzol,  $\beta$ -Brom-4-methoxy-styrol**  $C_9H_8OBr = CHBr:CH:C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 562). B. Aus  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-propionsäure beim Erhitzen mit 10%iger Sodalösung (MANCROT, A. 387, 282). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 55–56°.  $Kp_{15}$ : 145–147°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge den Methyläther des p-Oxy-phenylacetylens.

1<sup>a</sup>. **Nitro-4-oxy-1-vinyl-benzol,  $\beta$ -Nitro-4-oxy-styrol**  $C_8H_7O_3N = O_2N \cdot CH:CH:C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus  $\beta$ -Nitro-4-acetoxy-styrol bei der Verseifung mit verdünnter alkoholischer Salzsäure (REMFAY, Soc. 99, 286). Bei der Verseifung von Estern des  $\beta$ -Nitro-4-oxy-styrols durch kalte Kalilauge (ROSENEMUND, B. 46, 1041). — Nadeln (aus verd. Alkohol); F: 154° bis 160° (Zers.) (Ro.). Gelbliche Tafeln; F: 165° (Re.).

1<sup>a</sup>. **Nitro-4-benzoyloxy-1-vinyl-benzol,  $\beta$ -Nitro-4-benzoyloxy-styrol**  $C_{18}H_{13}O_3N = O_2N \cdot CH:CH:C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Kondensation von 4-Benzoyloxy-benzaldehyd in Alkohol mit Nitromethan in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (ROSENEMUND, B. 46, 1039). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 120°.

1<sup>a</sup>. **Nitro-4-acetoxy-1-vinyl-benzol,  $\beta$ -Nitro-4-acetoxy-styrol**  $C_{10}H_9O_3N = O_2N \cdot CH:CH:C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Acetoxy-benzaldehyd und Nitromethan in wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 0° (REMFAY, Soc. 99, 286). — Gelbliche Nadeln. F: 158–159°.

**Kohlensäure-äthylester-[4-( $\beta$ -nitro-vinyl)-phenylester]**  $C_{11}H_{11}O_5N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation von Kohlensäure-äthylester-[4-formyl-phenylester] mit Nitromethan in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (ROSENEMUND, B. 46, 1040; D. R. P. 247817; C. 1912 II, 209; *Frdl.* 11, 1016). — Hellgelbe Nadeln. F: 112–113°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

4-[ $\beta$ -Nitro-vinyl]-phenoxyessigsäure-äthylester  $C_{11}H_{13}O_5N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Formyl-phenoxyessigsäure-äthylester und Nitromethan in wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 0° (REMFAY, Soc. 99, 286). — Gelbliche Nadeln. F: 82°.

**3.1<sup>2</sup>-Dinitro-4-methoxy-1-vinyl-benzol, 3,β-Dinitro-4-methoxy-styrol**  $C_9H_8O_5N_2 = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$  (*S. 563*). *B.* Aus 3-Nitro-4-methoxy-benzaldehyd und Nitromethan in wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 0° (REMFREY, *Soc. 90*, 286). — Gelbliche Nadeln. *F.*: 165—166°.

**4. 1<sup>1</sup>-Oxy-1-vinyl-benzol, α-Oxy-styrol, α-Phenyl-vinylalkohol**  $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot C(OH):CH_2$  ist desmotrop mit Acetophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ , Syst. No. 639.

**1<sup>1</sup>-Methoxy-1-vinyl-benzol, α-Methoxy-styrol**  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3):CH_2$  (*S. 563*).  $Kp_{18}$ : 90,5°;  $D_{20}^{20}$ : 0,9935;  $n_D^{20}$ : 1,5340;  $n_D^{25}$ : 1,5400;  $n_D^{30}$ : 1,5552;  $n_D^{35}$ : 1,5692 (AUWERS, *B. 44*, 3520).

**1<sup>1</sup>-Äthoxy-1-vinyl-benzol, α-Äthoxy-styrol**  $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH_2$  (*S. 563*).  $Kp_{18}$ : 98° (LEY, *B. 51*, 1818), 99,6° (AUWERS, *B. 44*, 3521).  $D_{20}^{20}$ : 0,9675;  $n_D^{20}$ : 1,5223;  $n_D^{25}$ : 1,5278;  $n_D^{30}$ : 1,5420;  $n_D^{35}$ : 1,5548 (AU.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: LEY, *B. 51*, 1810. — Reagiert sofort mit Brom und salpetriger Säure (K. H. MEYER, LENHARDT, *A. 398*, 70). Gibt mit 1.3.5-Trinitro-benzol eine sattgelbe Lösung; Extinktionskoeffizient dieser Lösung: LEY, *B. 51*, 1814. Gibt mit p-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd in Eisessig eine rote Verbindung, die sich in alkoh. Kalilauge mit tiefvioletter Farbe löst (M., L.).

**1<sup>1</sup>-o-Tolylmercapto-1-vinyl-benzol, α-o-Tolylmercapto-styrol**  $C_{15}H_{14}S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):CH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von β-o-Tolylmercapto-zimtsäure (RUHEMANN, *B. 46*, 3387). — Aromatisch riechendes gelbes Öl.  $Kp_{12}$ : 183—184°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder mit Kalilauge Acetophenon und Thio-o-kresol.

**1<sup>1</sup>-[2.4-Dimethyl-phenylmercapto]-1-vinyl-benzol, α-[2.4-Dimethyl-phenylmercapto]-styrol**  $C_{16}H_{16}S = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von β-[2.4-Dimethyl-phenylmercapto]-zimtsäure (RUHEMANN, *B. 46*, 3391). — Gelbes Öl.  $Kp_{14}$ : 197—198°.

**5. 1<sup>1</sup>-Oxy-1-vinyl-benzol, β-Oxy-styrol, β-Phenyl-vinylalkohol**  $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot OH$  ist desmotrop mit Phenylacetaldehyd  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ , Syst. No. 640.

**1<sup>1</sup>-Methoxy-1-vinyl-benzol, β-Methoxy-styrol, Methyl-styryl-äther**  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot CH_3$  (*S. 564*).  $Kp_{16}$ : 102—103° (LEY, *B. 51*, 1818);  $Kp_{18}$ : 99° (AUWERS, *B. 44*, 3519).  $D_{20}^{20}$ : 0,9894;  $n_D^{20}$ : 1,5547;  $n_D^{25}$ : 1,5620;  $n_D^{30}$ : 1,5814;  $n_D^{35}$ : 1,5996 (AU.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: L., *B. 51*, 1810. — Gibt mit 1.3.5-Trinitro-benzol eine orangefelbe Lösung; Extinktionskoeffizient dieser Lösung: L., *B. 51*, 1814.

**1<sup>1</sup>-Äthoxy-1-vinyl-benzol, β-Äthoxy-styrol, Äthyl-styryl-äther**  $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S. 564*). *B.* Aus Äthoxyacetal und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  oder  $C_6H_5 \cdot MgI$  bei 100° bis 200°, neben Phenyläthylenglykoldiäthyläther (SPÄTH, *M. 36*, 6). Beim Erhitzen von β,β-Diäthoxy-α-phenyl-propionsäure auf 145° (WISLIZENUS, BILHUBER, *B. 51*, 1370). —  $Kp_{14}$ : 213° bis 215° (geringe Zersetzung) (W., B.);  $Kp_{14}$ : 106° (LEY, *B. 51*, 1818), 105° (AUWERS, *B. 44*, 3520);  $Kp_{16}$ : 98—99° (Sr.).  $D_{20}^{20}$ : 0,9714;  $n_D^{20}$ : 1,5435;  $n_D^{25}$ : 1,5502;  $n_D^{30}$ : 1,5684;  $n_D^{35}$ : 1,5853 (AU.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: L., *B. 51*, 1810. — Liefert beim Erhitzen mit Mercuriacetat-Lösung auf 50° und folgenden Eingießen in 10%ige Natriumchlorid-Lösung die additionelle Verbindung  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO + 2Hg(OH)Cl$  (s. bei Phenylacetaldehyd) (MANCHOT, *A. 417*, 104). Gibt mit 1.3.5-Trinitro-benzol eine orangefelbe Lösung; Extinktionskoeffizient dieser Lösung: L., *B. 51*, 1814.

**1<sup>1</sup>-Acetoxy-1-vinyl-benzol, β-Acetoxy-styrol, Styrylacetat**  $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S. 564*). *B.* Durch Kochen von Phenylacetaldehyd mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr. [2]* 82, 100). —  $Kp_{12,5}$ : 120,8° bis 121,8°;  $D_{20}^{20}$ : 1,0658;  $n_D^{20}$ : 1,5426;  $n_D^{25}$ : 1,5494;  $n_D^{30}$ : 1,5693;  $n_D^{35}$ : 1,5834 (AU., Er.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium β-Phenäthylacetat (SKITA, W. A. MEYER, *B. 45*, 3584).

## 2. Oxy-Verbindungen $C_9H_{10}O$ .

**1. 2-Oxy-1-propenyl-benzol, o-Propenyl-phenol, α-[2-Oxy-phenyl]-α-propylen**  $C_9H_{10}O = CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus o-Allyl-phenol beim Kochen mit starker methylalkoholischer Kalilauge (CLAISEN, *A. 418*, 86). Bei der Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgI$  auf Salicylaldehyd in Äther, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure und Destillation des Rückstandes der Äther. Lösung im Vakuum (PAULY, v. BUTTLAR, *A. 383*, 280). — Riecht und schmeckt phenolartig. Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 37—38° (v. AUWERS, *A. 418*, 298), 34,8° (P., v. B.).  $Kp$ : 230—231° (C.);  $Kp_{12}$ : 229—231° (korr.) (geringe Zersetzung) (P., v. B.);  $Kp_{18}$ : 129,4—119,8° (v. AU.);  $Kp_{14}$ : 112—113° (P., v. B.).  $D_{20}^{20}$ : 1,0441;  $n_D^{20}$ :



1,5767;  $n_D^{20}$ : 1,584;  $n_D^{25}$ : 1,6031;  $n_D^{30}$ : 1,6211 (v. AU.). Schwer löslich in Petroläther und Wasser, leicht löslich in den übrigen Solvenzien (P., v. B.). — Entfärbt mindestens 4 Atome Brom (P., v. B.). Reduziert Mercuriacetat zu Mercuracetat (P., v. B.). Verharzt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (P., v. B.). Greift die Epidermis an (P., v. B.).

Polymeres o-Propenyl-phenol(?) ( $C_9H_{10}O$ )<sub>x</sub>. B. Neben o-Propenyl-phenol bei der Einw. von  $C_2H_5 \cdot MgI$  auf Salicylaldehyd und Destillation des Reaktionsproduktes (PAULY, v. BUTTLAR, A. 383, 280). Entsteht anscheinend beim Kochen von 2-Oxy-3-propenylbenzoesäure mit Dimethylanilin (CLAISEN, A. 418, 86). — Dickes gelbliches Öl;  $Kp_{760}$ : ca. 235° (P., v. B.). Löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser (P., v. B.). Reagiert mit Brom in Chloroform unter Entwicklung von HBr (P., v. B.).

2-Methoxy-1-propenyl-benzol, o-Propenyl-anisol,  $\alpha$ -[2-Methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 565). B. Beim Kochen von 2-Methoxy-1-allyl-benzol mit starker methylalkoholischer Kalilauge (CLAISEN, A. 418, 87). — Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{760}$ : 223–224°;  $Kp_{15}$ : 104–105° (C.);  $Kp_{15}$ : 102,4–103,4° (v. AUWERS, A. 413, 298).  $D_4^{20}$ : 0,9962 (v. AU.);  $D_4^{25}$ : 0,996 (C.).  $n_D^{20}$ : 1,5532;  $n_D^{25}$ : 1,560;  $n_D^{30}$ : 1,5777;  $n_D^{35}$ : 1,5942 (v. AU.). — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Methyläther-salicylsäure (C.).

2. 4-Oxy-1-propenyl-benzol, p-Propenyl-phenol,  $\alpha$ -[4-Oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen, Anol  $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 566). B. Durch Erhitzen von Anethol mit  $C_2H_5 \cdot MgI$  auf 150–160° (SPÄTH, M. 35, 326). — Beeinflussung von photochemischen Reaktionen durch Anol: KÜMMEL, C. 1910 II, 1184.

4-Methoxy-1-propenyl-benzol, p-Propenyl-anisol, Anethol  $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 566). Stellungsbezeichnung in den  $\begin{matrix} 4' & 4' & 4' \\ CH_3 \cdot CH:CH - \langle \begin{smallmatrix} 3 & 2 & 1 \\ 6 & 5 & 4 \end{smallmatrix} \rangle - O \cdot CH_3 \end{matrix}$  von „Anethol“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — V. Anetholgehalt von Anisöl und Fenchöl: ALBRIGHT, Am. Soc. 36, 2198. — F: 21,3° (SCHEUER, Ph. Ch. 72, 517) (LUGNIN, DUPONT, Bl. [4] 9, 223), 22,3° (H. BLOCK, Ph. Ch. 78, 397; E. A. BLOCK, Ph. Ch. 82, 408), 22,5–23° (Gildem.-Hoffm., Die ätherischen Öle, 3. Aufl. [MILTITZ 1928], S. 604). E: 21–22° (Gildem.-Hoffm.). Druckabhängigkeit des Schmelzpunkts für Drucke bis 3000 kg/cm<sup>2</sup>: E. A. BLOCK, Ph. Ch. 82, 411. Über Unterkühlungserscheinungen vgl. NASINI, BRESOLANI, G. 43 II, 305; 44 II, 17.  $Kp_{760}$ : 233–234° (Gildem.-Hoffm.);  $Kp_{15}$ : 104° (SCH.).  $D^{20}$ : 0,984–0,986 (Gildem.-Hoffm.); Dichte der festen Substanz zwischen 6° und 9°, der flüssigen Substanz zwischen 16° und 34°: H. BLOCK; Dichte  $D_4^{20}$  zwischen 24,7° (0,988) und 230° (0,809): JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 133.  $D^{20}$ : 0,9605;  $D^{25}$ : 0,9436;  $D^{30}$ : 0,9366;  $D^{35}$ : 0,9224 (SCH., Ph. Ch. 72, 551). Volumenänderung beim Schmelzen: H. BLOCK. Volumenänderung beim Schmelzen unter Druck: BRIDGMAN, Phys. Rev. [2] 6 [1915], 30. Viscosität zwischen 55,6° (0,01287 g/cmsec) und 99,0° (0,00612 g/cmsec): SCH., Ph. Ch. 72, 551. Oberflächenspannung zwischen 24,7° (36,2 dyn/cm) und 230° (16,9 dyn/cm): J.; vgl. MORGAN, STONE, Am. Soc. 35, 1522. Schmelzwärme: 25,8 cal/g (L., D.).  $n_D^{20}$ : 1,559–1,561 (Gildem.-Hoffm.);  $n_D^{25}$ : 1,5538;  $n_D^{30}$ : 1,5607;  $n_D^{35}$ : 1,5792 (COTTON, MOUTON, A. ch. [8] 28, 216). Magnetische Doppelbrechung: C., M. — Kryoskopisches Verhalten von Anethol in Paraldehyd: LUGNIN, DUPONT, Bl. [4] 11, 906. Thermische Analysedes Systems mit l-Menthol (Eutektikum bei 13,9° und 35,8 Mol.-% Menthol): SCHEUER, Ph. Ch. 72, 535, 607. Dichte und Viscosität der Gemische mit l-Menthol: SCH., Ph. Ch. 72, 560. Einfluß dünner, auf Wasser ausgebreiteter Schichten auf die Potentialdifferenz zwischen Wasser und Luft: GUYOT, C. r. 159, 310. — Beeinflussung von photochemischen Reaktionen durch Anethol: KÜMMEL, C. 1910 II, 1184; PLOTNIKOW, Ph. Ch. 76, 744.

Über die Polymerisation von Anethol zu „Anisoinen“ vgl. S. 281. Bei der Oxydation von Anethol mit Luft im Licht der Uviol-Lampe bei ca. 60° entsteht Anisaldehyd (GENTHE & Co., D. R. P. 225265; C. 1910 II, 1008; Frdl. 10, 987). Anethol liefert bei der Hydrierung ohne Lösungsmittel bei 60–95° in Gegenwart von Nickel, schneller unter Druck, quantitativ 4-Methoxy-1-propyl-benzol (BROCHET, BAUER, C. r. 159, 192; Bl. [4] 17, 53; BR., CABARET, C. r. 159, 328; Bl. [4] 17, 58; IPATJEW, Zh. 45, 1830; B. 46, 3590). Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol: ALBRIGHT, Am. Soc. 36, 2197. Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform bei 25°: ABATI, G. 40 II, 92. Bei Einw. von gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure bei 0° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Ammoniak entsteht  $\alpha$ -[4-Methoxy-phenyl]-propylamin (MEBCK, D. R. P. 274350; C. 1914 I, 2079; Frdl. 12, 768). Anethol kondensiert sich mit 2 Mol Form-aldehyd in 30%iger Schwefelsäure zum Methylenäther des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-trimethylen-glykols oder  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-trimethylen-glykols (Syst. No. 2695) (PRINS, C. 1919 III, 1001; 1920 I, 424). Gibt beim Erhitzen mit  $C_2H_5 \cdot MgI$  auf 150–160° Anol (SPÄTH, M. 35, 326).

S. 567, Z. 40 v. o. statt „amphi-Dioxim“ lies „hochschmelzende Dioxim“.

„Anisoin“, polymere Anethole  $(C_{10}H_{10}O)_x$  (vgl. S. 568). B. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Anethol entstehen zwei krystalline polymere Anethole vom Schmelzpunkt 205–210° (löslich in Äther) bzw. ca. 250° (unlöslich in Äther) (PUGEDDU, SOAFFIDI, G. 46 II, 172); bei der Einw. von Jod in Aceton entsteht ein amorphes polymeres Anethol vom Schmelzpunkt 185° (teilweise löslich in Äther) (P., Sc., G. 46 II, 173); bei der Einw. von  $FeCl_3$  in Äther entstehen zwei amorphe polymere Anethole, die bei 210° (löslich in Äther) bzw. oberhalb 300° (unlöslich in Äther) schmelzen (P., Sc., G. 46 II, 174; P., G. 43 I, 132).

3. **1-Oxy-1-propenyl-benzol,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -propylen**  $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit Propiophenon, Syst. No. 640.

Äthylkohlsäureester  $C_{13}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH : C(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$ . B. Aus der Natriumverbindung des Äthylphenylketons und Chloräthylsäureäthylester in Benzol (HALLER, BAUER, C. r. 152, 553). —  $K_{p11-12}$ : 140–145°. — Wird durch alkoh. Natronlauge in das Natriumsalz der Äthylkohlsäure und Äthylphenylketon gespalten.

4. **1<sup>2</sup>-Oxy-1-propenyl-benzol,  $\gamma$ -Phenyl-allylalkohol, Zimtalkohol**  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 570). B. Ein als Zimtalkohol angesprochenes Produkt entsteht bei der Einw. gärender Hefe auf Zimtaldehyd (RÓNA, Bio. Z. 67, 138). — Über Unterkühlungserscheinungen vgl. NASINI, BRESCHIANI, G. 43 II, 308. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, Bl. [4] 9, 180. Löslichkeit in wäBr. Lösungen verschiedener organischer Salze: NEUBERG, Bio. Z. 76, 123, 127, 129, 137, 151. — (Zimtalkohol geht bei der Einw. von Natriumammonium ... (CHABLAY, C. r. 143, 829); A. ch. [9] 8, 190). Liefert mit  $NaNH_2$  in Benzol das Natriumsalz des Zimtalkohols (BEAUFOR, Bl. [4] 11, 650). Liefert mit Chlorwasserstoff bei 0° Cinnamylchlorid (KLAGE, KLENK, B. 39, 2562; EMDE, B. 42, 2593). Behandelt man das bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Zimtalkohol in der Wärme entstehende Reaktionsprodukt mit alkoh.  $AgNO_3$ -Lösung, so entstehen Zimtalkohol, Äthyl-cinnamyl-äther,  $\alpha$ -Phenyl-allylalkohol und dessen Äthyläther (DUPONT, LABAUNE, C. 1910 II, 734). Vereinigt sich mit  $NaHSO_3$  zum Teil bereits in der Kälte (D., L., C. 1913 II, 262). — Das Phenylurethan schmilzt bei 90° bis 91,5° (SCHIMMEL & Co., C. 1910 I, 1720). —  $IMg \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Aus Propylmagnesiumjodid und Zimtalkohol in Benzol (TSCHERLINZEW, Ж. 45, 1909, 1920; C. 1914 I, 1825, 1827). Pulver. Bildungswärme: TSCH. Wärmetönung bei Bildung der Additionsverbindungen mit 1, 2 und 3 Mol Zimtalkohol in Benzol: TSCH.

1<sup>3</sup>-Methoxy-1-propenyl-benzol, Methyl-cinnamyl-äther  $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Zimtalkohol durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Natronlauge bei 40–50° (PSCHORR, DICKHAUSER, B. 44, 2640; vgl. J. D. RIEDEL, D. R. P. 261588; C. 1913 II, 324; Frdl. 11, 989). Aus der Natriumverbindung des Zimtalkohols und Methyljodid in Benzol (BEAUFOR, Bl. [4] 11, 650). —  $K_p$ : 227°;  $K_{p16}$ : 117° (B.);  $K_{p15}$ : 115° (P., D.; R.).  $D_4^{20}$ : 1,0037 (B.). — Wird durch  $KMnO_4$ -Lösung sofort oxydiert (B.). Gibt mit Brom 1<sup>1,1</sup>-Dibrom-1<sup>3</sup>-methoxy-1-propyl-benzol (B.). Bildet mit Jod und  $HgO$  in feuchtem Äther 1<sup>2</sup>-Jod-1<sup>3</sup>-oxy-1<sup>3</sup>-methoxy-1-propyl-benzol, in Methanol 1<sup>2</sup>-Jod-1<sup>1,1</sup>-dimethoxy-1-propyl-benzol, in Äthylalkohol 1<sup>2</sup>-Jod-1<sup>3</sup>-methoxy-1<sup>1</sup>-äthoxy-1-propyl-benzol (B., Bl. [4] 11, 651; 13, 349, 354).

1<sup>3</sup>-Äthoxy-1-propenyl-benzol, Äthyl-cinnamyl-äther  $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 571). B. Neben anderen Produkten durch Einw. von  $HCl$  auf Zimtalkohol in der Wärme und Behandeln des Reaktionsprodukts mit alkoh.  $AgNO_3$ -Lösung (DUPONT, LABAUNE, C. 1910 II, 734). Aus der Natriumverbindung des Zimtalkohols und Äthyljodid in Benzol (BEAUFOR, Bl. [4] 11, 651). —  $K_p$ : 234–235° (D., L.);  $K_{p75}$ : 238–239°;  $K_{p17}$ : 127–129° (B.).  $D_4^{20}$ : 0,9938 (B.).

Allophansäure-cinnamylester  $C_{17}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in eine äther. Lösung von Zimtalkohol in der Kälte (BÉHAL, Bl. [4] 25, 479). —  $F$ : 185°. Löslichkeit bei 17°: 0,81 g in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol, 0,05 g in 100 cm<sup>3</sup> Äther.

1<sup>1</sup>-Chlor-1<sup>3</sup>-methoxy-1-propenyl-benzol,  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -methoxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -propylen  $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 1<sup>1,1</sup>-Dichlor-1-propenyl-benzol in wenig Äther und Natriummethylat in Methanol (STRAUS, BERKOW, A. 401, 149). — Aromatisch riechende Flüssigkeit.  $K_{p17}$ : 131–132°.  $D_4^{20}$ : 1,146. — Färbt sich beim Aufbewahren am Licht schwach gelb. Gibt bei der Oxydation mit acetonischer  $KMnO_4$ -Lösung Benzoesäure und andere Produkte. Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Aceton und nachfolgender Behandlung mit aktiviertem Aluminium Methyl- $[\gamma$ -phenyl-propyl]-äther. Gibt mit konz. Schwefelsäure je nach den Bedingungen verschiedene Färbungen. Liefert in Petroläther mit  $HCl$  bei Gegenwart von  $CaCl_2$  1<sup>1,1</sup>-Dichlor-1-propenyl-benzol. Gibt beim Kochen mit verdünnter methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung 1<sup>1,1</sup>-Dimethoxy-1-propenyl-benzol; Geschwindigkeit dieser Reaktion: Str., B.

1<sup>1,1</sup>-Dibrom-1<sup>3</sup>-methoxy-1-propenyl-benzol,  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -propylen  $C_{10}H_{10}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus dem Methyläther des

$\gamma$ -Phenyl-propargylalkohols und Brom in äther. Lösung (JOZITSCH, ORELKIN, *Ж.* **42**, 1081). —  $Kp_{760}$ :  $181^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,7020;  $D_4^{25}$ : 1,6811.  $n_D^{20}$ : 1,5999.

**1<sup>1</sup>,1<sup>2</sup>-Dibrom-1<sup>3</sup>-propyloxy-1-propenyl-benzol,  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\gamma$ -propyloxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -propylen**  $C_{10}H_{10}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CBr \cdot CBr \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Propyl-äther des  $\gamma$ -Phenyl-propargylalkohols und Brom in äther. Lösung (JOZITSCH, ORELKIN, *Ж.* **42**, 1081). —  $Kp_{16}$ :  $176^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,5572;  $D_4^{25}$ : 1,5357.  $n_D^{20}$ : 1,5772.

**5. 2-Oxy-1-allyl-benzol, o-Allyl-phenol,  $\gamma$ -[2-Oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_9H_{10}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. o-Allyl-phenol entsteht in sehr guter Ausbeute (80–97% der Theorie) bei ca. 6-stdg. Kochen von Allylphenyläther in  $CO_2$ -Atmosphäre (CLAISEN, A. **418**, 79; vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, *Ann. Soc.* **39**, 2202); beim Kochen von 2-Oxy-3-allyl-benzoesäure mit Dimethylanilin (CL.); beim Kochen von 2-Oxy-3-allyl-benzoesäuremethylester mit Anilin (CL.); beim Erhitzen von 4-Oxy-3-allyl-benzoesäure mit Chinolin bis zum Sieden (CL.); in geringerer Ausbeute beim Destillieren von 2-Oxy-3-allyl-benzoesäure unterhalb  $300^\circ$  (CL., EISLEB, A. **401**, 72); beim Kochen von Allyläthersalicylsäure mit Dimethylanilin (CL.). — F:  $-6^\circ$  (J., H.).  $Kp_{760}$ :  $220^\circ$  (CL.);  $Kp_{25}$ :  $109$ – $110^\circ$  (J., H.);  $Kp_{15}$ :  $99^\circ$  (CL.).  $D_4^{20}$ : 1,0255 (CL.). — Liefert beim Erhitzen in  $CO_2$ -Atmosphäre oder bei der Einw. saurer Agenzien (CL., A. **418**, 79, 83), z. B. beim Kochen mit salzsaurem Pyridin (CL., A. **418**, 80; BAYER & Co., D. R. P. 279864; C. 1914 II, 1213; *Frdl.* **12**, 896) 2-Methyl-cumaran. Wird durch wäßr.  $KMnO_4$ -Lösung sofort oxydiert (J., H.). Gibt bei der Hydrierung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol o-Propyl-phenol (CL., A. **418**, 87). Gibt bei der Bromierung in  $CS_2$  bei höchstens  $0^\circ$  2-Methyl-cumaran, 2-Brommethyl-cumaran, 5-Brom-2-methyl-cumaran und 5-Brom-2-brommethyl-cumaran (ADAMS, RINDFUSZ, *Am. Soc.* **41**, 656). Gibt beim Kochen mit starker methylalkoholischer Kalilauge o-Propenyl-phenol (CL., A. **418**, 86). Gibt mit  $FeCl_3$  in wäßr. Lösung Blaufärbung, die bald in Grünlichbraun übergeht (J., H.). — Das Phenylurethan schmilzt bei  $106$ – $106,5^\circ$  (CL., EISLEB, A. **401**, 73; CL., A. **418**, 82).

**2-Methoxy-1-allyl-benzol, o-Allyl-anisol**  $C_{10}H_{10}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus o-Allyl-phenol durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (CLAISEN, A. **418**, 82; ADAMS, RINDFUSZ, *Am. Soc.* **41**, 659). — Anisolartig riechendes Öl.  $Kp_{760}$ :  $207^\circ$  (CL.);  $Kp_{25}$ :  $101$ – $102^\circ$  (A., R.);  $Kp_{15}$ :  $86$ – $87^\circ$  (CL.).  $D_4^{20}$ : 0,9770 (CL.);  $D_4^{25}$ : 0,972 (A., R.).  $n_D^{20}$ : 1,526 (A., R.). — Gibt in Essigester bei der Einw. von schwachem Ozon ein sehr explosives Oxid, das bei der Zersetzung mit Zinkstaub und Eisessig 2-Methoxy-phenylacetaldehyd liefert (CL., A. **418**, 83). Bei der Bromierung in  $CS_2$  bei  $0^\circ$  entstehen 2-Methyl-cumaran, 5-Brom-2-methyl-cumaran und 2-Brommethyl-cumaran (A., R.). Beim Kochen mit starker methylalkoholischer Kalilauge entsteht 2-Methoxy-1-propenyl-benzol (CL.).

**2-Allyloxy-1-allyl-benzol**  $C_{12}H_{14}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . B. In sehr geringer Menge aus je 1 Mol Phenol, Allylbromid und  $K_2CO_3$  in siedendem Aceton (CLAISEN, A. **418**, 78 Anm. 2). Aus je 1 Mol o-Allyl-phenol, Allylbromid und  $K_2CO_3$  in siedendem Aceton (CL., A. **418**, 90). —  $Kp$ : ca.  $235^\circ$ ;  $Kp_{10}$ :  $104$ – $105^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,9675. — Liefert beim Kochen in  $CO_2$ -Atmosphäre, besser beim Kochen mit Diäthylanilin, 2,6-Diallyl-phenol.

**2-Acetoxy-1-allyl-benzol**  $C_{11}H_{12}O_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{760}$ :  $238,5$ – $239^\circ$  (CLAISEN, A. **418**, 83);  $Kp_{20}$ :  $123$ – $124^\circ$  (ADAMS, RINDFUSZ, *Am. Soc.* **41**, 654);  $Kp_{15}$ :  $117$ – $118^\circ$  (CL.).  $D_4^{20}$ : 1,031;  $n_D^{20}$ : 1,508 (A., R.). — Gibt mit Brom in Chloroform ein öliges Dibromid, das bei längerem Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 2-Methyl-cumaron liefert (CL.).

**Carbamidsäure-[2-allyl-phenylester]**  $C_{10}H_{11}O_2N = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei der Einw. von Phosgen auf o-Allyl-phenol bei Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 296889; C. 1917 I, 714; *Frdl.* **13**, 780). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $122$ – $123^\circ$ . Löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther.

**5-Chlor-2-oxy-1-allyl-benzol**  $C_9H_9OCl = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl \cdot OH$ . B. Beim Kochen von Allyl-[4-chlor-phenyl]-äther (CLAISEN, EISLEB, A. **401**, 37). — Riecht schwach phenolartig. Prismen (aus Petroläther). F:  $48^\circ$ .  $Kp_{15}$ :  $124$ – $125^\circ$ ;  $Kp_{18}$ :  $137^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,171 (unterkühlt). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine olivgrüne Färbung.

**3,5-Dichlor-2-oxy-1-allyl-benzol**  $C_9H_7OCl_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von 3,5-Dichlor-2-allyloxy-benzoesäure bis zum Sieden (CLAISEN, A. **418**, 85). — Phenolartig riechendes Öl.  $Kp_{760}$ :  $264^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,288.

**5-Brom-2-oxy-1-allyl-benzol**  $C_9H_9OBr = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br \cdot OH$ . B. Beim Kochen von Allyl-[4-brom-phenyl]-äther (CLAISEN, EISLEB, A. **401**, 38). — Riecht unangenehm. Prismen (aus Petroläther). F:  $50^\circ$  (C., El.),  $52^\circ$  (ADAMS, RINDFUSZ, *Am. Soc.* **41**, 660).  $Kp_{15}$ :  $142$ – $144^\circ$  (CL., El.). — Beim Erhitzen mit Pyridinhydrochlorid entsteht 5-Brom-2-methyl-cumaran (A., R.). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine schwache schmutziggüne Färbung.

**1<sup>3</sup>-Brom-2-oxy-1-allyl-benzol, 2-Oxy-1-[ $\beta$ -brom-allyl]-benzol,  $\beta$ -Brom- $\gamma$ -[2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_9H_9OBr = CH_2:CH:CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von [ $\beta$ -Brom-allyl]-phenyl-äther (BAYER & Co., D. R. P. 293956; C. 1916 II, 618; *Frdl.* 13, 062). — Zersetzt sich beim Kochen. Liefert beim Kochen mit Natronlauge 2-Methyl-cumaron.

**3-Nitro-2-oxy-1-allyl-benzol**  $C_9H_9O_3N = CH_2:CH:CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von Allyl-[2-nitro-phenyl]-äther auf 180° (CLAISEN, EISELE, A. 401, 60). — Kristalle. F: 9°.  $K_{p11}$ : 126—130°. — Gibt mit  $FeCl_3$  in Alkohol eine braunrote Färbung.

**5-Nitro-2-oxy-1-allyl-benzol**  $C_9H_9O_3N = CH_2:CH:CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . B. Aus Allyl-[4-nitro-phenyl]-äther beim Erhitzen in Petroleum-Lösung auf 230° (CLAISEN, EISELE, A. 401, 40). — Blättchen (aus Ligroin). F: 79°.  $K_{p11}$ : 190°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, schwer in heißem Wasser.

**6. 4-Oxy-1-allyl-benzol, p-Allyl-phenol,  $\gamma$ -[4-Oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen. Chavicol**  $C_9H_{10}O = CH_2:CH:CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 571). B. Chavicol entsteht, wenn man ein Gemisch aus Esdragol, Äthylbromid und Magnesium in Benzol erhitzt, das Benzol abdestilliert und den Rückstand unter 10—15 mm Druck auf 150—160° erhitzt (GRIGNARD, C. r. 151, 323). —  $K_{p16}$ : 122—124°.

**4-Methoxy-1-allyl-benzol, Chavicolmethyläther, Esdragol (Estragol)**  $C_{10}H_{12}O = CH_2:CH:CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 571). V. Im Holzterpentinöl (aus den Stümpfen von *Pinus palustris*) (SCHIMMEL & Co., C. 1910 I, 1720). Im äther. Öl aus den Blättern von *Barosma venusta* (GOULDING, ROBERTS, Soc. 105, 2616; JENSEN, C. 1913 I, 715). Im äther. Öl von *Clausena anisum-olens* (einer Rutacee) (BROOKS, C. 1912 I, 1014). Im äther. Öl von *Lophanthus anisatus* (SCHIMMEL & Co., C. 1913 II, 1923) und von *Lophanthus Rugosus* (VILMORIN, LEVALLOIS, Bl. [4] 15, 344). In verschiedenen französischen Basilicum-Ölen (ROURE-BETRAND FILS, C. 1911 I, 224). Im äther. Öl von *Solidago Odora* (MILLER, MOSELEY, Am. Soc. 37, 1291). —  $K_{p74}$ : 214—216°;  $n_D^{20}$ : 1,5230 (ABATI, G. 40 II, 91). — Gibt bei der Ozonspaltung 4-Methoxy-phenylacetaldehyd (MANNICH, JACOBSON, B. 43, 195; HARRIES, ADAM, B. 49, 1032). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform bei 25°: ABATI, G. 40 II, 92. Erhitzt man ein Gemisch aus Esdragol, Äthylbromid und Magnesium in Benzol, destilliert das Benzol ab und erhitzt den Rückstand unter 10—15 mm Druck auf 150—160°, so entsteht p-Allyl-phenol (GRIGNARD, C. r. 151, 323). Liefert mit Nitrosobenzol im Dunkeln N-Phenyl-[4-methoxy-zimtaldehyd]-isoxim  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH:N(O) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 1604) (ALESSANDRI, R. A. Z. [5] 24 I, 63; G. 51 II, 135).

**7. 1<sup>3</sup>-Oxy-1-allyl-benzol, Vinyl-phenyl-carbinol,  $\alpha$ -Phenyl-allylalkohol,  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -propylen**  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH:CH_2$  (S. 572). B. Durch Einw. von HCl auf Zimtalkohol in der Wärme und Behandeln des Reaktionsproduktes mit alkoh.  $AgNO_3$ -Lösung, neben anderen Produkten (DUPONT, LABAUNE, C. 1910 II, 734). — Kp: 227—228°.

**Äthyläther**  $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH_2$  (S. 572). B. Durch Einw. von HCl auf Zimtalkohol in der Wärme und Behandeln des Reaktionsproduktes mit alkoh.  $AgNO_3$ -Lösung, neben anderen Produkten (DUPONT, LABAUNE, C. 1910 II, 734). — Kp: 199—200°.

**1<sup>3</sup>-Chlor-1<sup>1</sup>-methoxy-1-allyl-benzol,  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -methoxy- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -propylen**  $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH:CHCl$ . B. Beim Kochen von Cinnamylchlorid mit etwas mehr als 1 Mol Natriummethylat in einem Äther-Methanol-Gemisch (STRAUS, BERKOW, A. 401, 133). — Scharf riechende Flüssigkeit.  $K_{p16}$ : 111°.  $D_4^{20}$ : 1,0959. — Gibt bei der Oxydation mit acetonischer Kaliumpermanganat-Lösung Methyläthermandelsäure und Benzoesäure. Gibt mit wäßr. oder methylalkoholischer Salzsäure Zimtaldehyd. Liefert mit HCl bei Gegenwart von  $CaCl_2$  in Petroläther Cinnamylchlorid. Liefert beim Kochen mit methylalkoh. Natriummethylat-Lösung das Dimethylacetal des Vinylphenylketons. Gibt mit konz. Schwefelsäure je nach den Bedingungen verschiedene Färbungen.

**1<sup>3</sup>-Chlor-1<sup>1</sup>-äthoxy-1-allyl-benzol,  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -äthoxy- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -propylen**  $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH:CHCl$ . B. Aus Cinnamylchlorid und Natriumäthylat (STRAUS, BERKOW, A. 401, 137). —  $K_{p11}$ : 120,5°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung das Diäthylacetal des Vinylphenylketons.

**Bis-[ $\gamma$ -chlor- $\alpha$ -phenyl-allyl]-äther**  $C_{18}H_{19}OCl_2 = [CHCl:CH:CH(C_6H_5)]_2O$ . B. Beim Schütteln der äther. Lösung von Cinnamylchlorid mit 1n-Natronlauge und nachfolgender Destillation im Vakuum (STRAUS, BERKOW, A. 401, 137). —  $K_{p16}$ : 127°. — Wird durch Chlorwasserstoff in Benzol nicht verändert.

**8. 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol, o-Isopropenyl-phenol,  $\beta$ -[2-Oxy-phenyl]-propylen**  $C_9H_{10}O = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 572). B. Aus  $\beta$ -Methyl-o-cumarsäure (Syst. No. 1082) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt und anschließende Destillation im Vakuum (FRIES, VOLK, A. 379, 95). —  $K_{p750}$ : 234° (F., V.);  $K_{p11}$ : 83,4—83,8° (v. AUWERS,

A. 413, 302).  $D_4^{20}$ : 1,0309;  $n_D^{20}$ : 1,5491;  $n_D^{25}$ : 1,554;  $n_D^{30}$ : 1,5695;  $n_D^{35}$ : 1,5831 (v. Av.). Polymerisiert sich bei längerem Aufbewahren, rascher in Gegenwart von Säuren zu dimolekularem 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol (s. u.) (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 306). Liefert mit Brom in Chloroform  $\alpha,\beta,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propan (F., G.-S., W.).

Dimeres 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol  $C_{10}H_{10}O_2 = (C_6H_5O)_2$ . Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt. — B. Beim Aufbewahren einer mit HCl gesättigten äther. Lösung von 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 306). — Täfelchen (aus Petroläther). F: 97°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzin und Petroläther; sehr wenig löslich in wäbr. Alkalien. — Wird bei wiederholter Destillation zu monomerem 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol entpolymerisiert.

Monomethyläther  $C_{10}H_{12}O_2$ . B. Aus dimerem 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol, Dimethylsulfat und Natronlauge (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 308). — Prismen (aus Methanol). F: 115–117°.

Monoacetat  $C_{10}H_{12}O_3$ . B. Beim Kochen von dimerem 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 308). — Krystalle (aus Petroläther). F: 96–97°.

Tetrabromderivat des dimeren 2-Oxy-1-isopropenyl-benzols  $C_{10}H_6O_2Br_4$ . B. Aus dimerem 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol und Brom in Chloroform bei 50° (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 308). — Prismen (aus Benzin). F: 149°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, weniger in Benzin. Löst sich in wäbr. Alkalien unverändert.

Monoacetat des Tetrabromderivats  $C_{10}H_6O_3Br_4$ . B. Aus dem Tetrabromderivat (s. o.), Acetanhydrid und Natriumacetat bzw.  $H_2SO_4$  (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 309). — Prismen (aus Benzin). F: 159–160°.

2-Methoxy-1-isopropenyl-benzol  $C_{10}H_{12}O = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 572).  $K_{p11}$ : 85,2°;  $D_4^{20}$ : 0,9887;  $n_D^{20}$ : 1,5307;  $n_D^{25}$ : 1,536;  $n_D^{30}$ : 1,5501;  $n_D^{35}$ : 1,5625 (v. AUWERS, A. 413, 303).

2-Acetoxy-1-isopropenyl-benzol  $C_{11}H_{12}O_3 = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol mit Acetanhydrid (v. AUWERS, A. 413, 301). —  $K_{p11}$ : 104,6–106,4°.  $D_4^{20}$ : 1,048.  $n_D^{20}$ : 1,513;  $n_D^{25}$ : 1,518;  $n_D^{30}$ : 1,530;  $n_D^{35}$ : 1,540.

$\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propylen  $C_9H_6OBr_4 = CHBr:C(CH_2Br) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . B. Durch Zusatz von Wasser zu einer acetonischen Lösung von  $\alpha,\beta,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propan (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 311). Aus  $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propan beim Schütteln mit Kupferpulver in Äther (F., G.-S., W., A. 402, 321). — Krystalle (aus Benzin). F: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger löslich in Benzin. — Liefert bei der Einw. von wäbrig-alkoholischer Kalilauge 5.7.3<sup>1</sup>-Tribrom-3-methylen-cumaran. Beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 100° entsteht  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen. Mit Silberacetat in Eisessig bildet sich das (nicht isolierte) Acetat des  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -oxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylens.

$\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-phenyl]-propylen  $C_{11}H_6O_3Br_4 = CHBr:C(CH_2Br) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propylen durch Einw. von Acetanhydrid und Schwefelsäure (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 311). — Prismen (aus Petroläther). F: 102°.

$\alpha,\alpha,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_9H_6OBr_3 = CBr_2:C(CH_2Br) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . B. Durch Zusatz von Wasser zu einer acetonischen Lösung von  $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propan (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 322). — Prismen (aus Benzin). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger löslich in Benzin. — Wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen. Gibt bei der Einw. von wäbrig-alkoholischer Kalilauge 5.7.3<sup>1</sup>-Tetrabrom-3-methylen-cumaran. Beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 100° entsteht  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen. Mit Silberacetat in Eisessig bildet sich  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -acetoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen.

$\alpha,\alpha,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{11}H_6O_4Br_3 = CBr_2:C(CH_2Br) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Benzin). F: 104° (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 322).

9. 3-Oxy-1-isopropenyl-benzol, *m*-Isopropenyl-phenol,  $\beta$ -[3-Oxy-phenyl]-propylen  $C_9H_{10}O = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus dem Acetat durch Verseifen mit warmer alkoh. Lauge (v. AUWERS, A. 413, 307). — Dickflüssiges Öl.  $K_{p11}$ : 119°.  $D_4^{20}$ : 1,0473.  $n_D^{20}$ : 1,5672;  $n_D^{25}$ : 1,573;  $n_D^{30}$ : 1,5906;  $n_D^{35}$ : 1,6061.

**3-Methoxy-1-isopropenyl-benzol**  $C_{10}H_{12}O = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 573). *B.* Aus 3-Oxy-1-isopropenyl-benzol, Methyljodid und Natriummethylat (v. AUWERS, A. 413, 309). —  $Kp_{12}$ : 99°.  $D^{20}_4$ : 0,9985.  $n^{20}_D$ : 1,5402;  $n^{20}_{55}$ : 1,546;  $n^{20}_{58}$ : 1,5612;  $n^{20}_{59}$ : 1,5750.

**3-Acetoxy-1-isopropenyl-benzol**  $C_{11}H_{12}O_2 = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 3,1<sup>1</sup>-Dioxy-1-isopropenyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (v. AUWERS, A. 413, 306). —  $Kp_{12}$ : 124°.  $D^{20}_4$ : 1,0619.  $n^{20}_D$ : 1,5277;  $n^{20}_{55}$ : 1,533;  $n^{20}_{58}$ : 1,5465;  $n^{20}_{59}$ : 1,5587.

**3-Isopropenyl-phenoxyessigsäure**  $C_{11}H_{12}O_3 = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-1-isopropenyl-benzol mit Chloressigsäure und Natronlauge (v. AUWERS, A. 413, 308). — Nadeln (aus verd. Methanol). *F.*: 98°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**10. 4-Oxy-1-isopropenyl-benzol, p-Isopropenyl-phenol, β-[4-Oxy-phenyl]-propylen**  $C_9H_{10}O = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**α-Brom-β-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen**  $C_9H_5OBr_4 = CHBr:C(CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$  (S. 573). Ist als ein Dibrom-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propylen erkannt worden; zur Konstitution der Ausgangsstoffe vgl. ZINCKE, A. 388, 296.

**α-Brom-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen**  $C_9H_4OBr_5 = CHBr:C(CH_3) \cdot C_6HBr_4 \cdot OH$  (S. 573). Ist als ein Tribrom-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propylen erkannt worden; zur Konstitution der Ausgangsstoffe vgl. ZINCKE, A. 388, 296.

**α,α-Dibrom-β-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen**  $C_9H_5OBr_5 = CBr_2:C(CH_3) \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$  (S. 574). Ist als ein Tribrom-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propylen erkannt worden; zur Konstitution der Ausgangsstoffe vgl. ZINCKE, A. 388, 296.

**α,α-Dibrom-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen**  $C_9H_4OBr_6 = CBr_2:C(CH_3) \cdot C_6HBr_4 \cdot OH$  (S. 574). Ist von ZINCKE (A. 388, 296) als Tetrabrom-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propylen erkannt worden.

**Tetrabrom-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propylen**  $C_9H_4OBr_6 = C_3HBr_4 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . Ist identisch mit der von ZINCKE, GRÜTERS (A. 343, 94) (*Hptw. Bd. VI, S. 574*) als α,α-Dibrom-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-α-propylen beschriebenen Verbindung (Z., A. 388, 296).

**Tetrabrom-β-[3.5-dibrom-4-methoxy-phenyl]-propylen**  $C_{10}H_6OBr_6 = C_3HBr_4 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Tetrabrom-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propylen durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkalilauge (ZINCKE, A. 388, 296). — Nadeln. *F.*: 127°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig. — Liefert bei der Oxydation mit siedender ca. 30%iger Salpetersäure 3.5-Dibrom-4-methoxy-benzoesäure.

**11. α-Oxy-β-phenyl-α-propylen**  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot OH$  ist desmotrop mit Hydratropaaldehyd, Syst. No. 640.

**α-Acetoxy-β-phenyl-α-propylen**  $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von Hydratropaaldehyd mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (WOHL, BERTHOLD, B. 43, 2184) oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat (v. AUWERS, A. 413, 280). —  $Kp_{8-9}$ : 120—122° (W., B.).  $D^{20}_4$ : 1,0571;  $n^{20}_D$ : 1,5368;  $n^{20}_{55}$ : 1,543;  $n^{20}_{58}$ : 1,5580;  $n^{20}_{59}$ : 1,5720 (v. AU.). — Gibt bei der Hydrierung in wasserfreiem Äther in Gegenwart von Platinschwarz das Acetat des Hydratropaalkohols (W., B.).

**12. 2<sup>3</sup>-Oxy-1-methyl-2-vinyl-benzol, β-Oxy-α-o-tolyl-äthylen**  $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot OH$  ist desmotrop mit o-Tolyl-acetaldehyd, Syst. No. 640.

**β-Äthoxy-α-o-tolyl-äthylen**  $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Äthoxyacetal mit o-Tolylmagnesiumjodid auf 145—155°, neben o-Tolyläthylenglykoldiäthyläther (SPÄRKE, M. 36, 7). — Wurde nicht rein erhalten.  $Kp_{10}$ : 103—106°. — Liefert mit verd. Schwefelsäure o-Tolyl-acetaldehyd.

**13. 4-Oxy-1-methyl-3-vinyl-benzol**  $C_9H_{10}O = CH_2 : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ .

**3<sup>1</sup>3<sup>2</sup>-Dichlor-4-methoxy-1-methyl-3-vinyl-benzol, α,β-Dichlor-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthylen**  $C_{10}H_{10}OCl_2 = CHCl : CCl \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Methoxy-3-[chloracetyl]-toluol <sup>1)</sup> (in der Literatur bisher nicht beschrieben) und  $PCl_5$  (KUNCKEL, C. 1913 I, 1768). — Gelbliches Öl.  $Kp_{20}$ : 160°.  $D^{20}_4$ : 1,2520. — Bei der Einw. von Natrium in Äther bei 90—95° entsteht 4-Methoxy-1-methyl-3-acetylenyl-benzol. Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge bei 180° entsteht 4-Methoxy-1-methyl-3-chloracetylenyl-benzol.

<sup>1)</sup> Aus p-Kresolmethyläther und Chloracetylchlorid in Gegenwart von  $AlCl_3$  entsteht 2-[Chloracetyl]-p-kresol (*Hptw. Bd. VIII, S. 111*).

14. **1-Oxy-hydrinden**  $C_9H_{10}O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH(OH)} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$  (S. 574). B. Aus 1-Chlor-hydrinden und verd.  $K_2CO_3$ -Lösung bei 60°, neben Inden und Bis-[ $\alpha$ -hydrindyl]-äther(?) (WEISSGERBER, B. 44, 1445). — Säulen (aus Petroläther). F: 54°.  $Kp_{12}$ : 128°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Chromatlösung  $\alpha$ -Hydrindon.

**1-Methoxy-hydrinden**  $C_{10}H_{12}O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH(O} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{CH}_2$ . B. Aus 1-Chlor-hydrinden und Natriummethylat in Methanol auf dem Wasserbad (WEISSGERBER, B. 44, 1446). — Acetalartig riechendes Öl.  $Kp_{10}$ : ca. 98°. — Wird durch verd. Chromschwefelsäure zu  $\alpha$ -Hydrindon oxydiert.

**1-Äthoxy-hydrinden**  $C_{11}H_{14}O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH(C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{CH}_2$ . B. Beim Kochen von 1-Chlor-hydrinden mit Alkohol und wasserfreiem Natriumacetat (WEISSGERBER, B. 44, 1446). — Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{16}$ : 106—109°.

**Bis-[ $\alpha$ -hydrindyl]-äther (P)**  $C_{18}H_{18}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$  (?). B. Beim Erwärmen von 1-Chlor-hydrinden mit verd.  $K_2CO_3$ -Lösung auf 60° (WEISSGERBER, B. 44, 1447). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51—53° (W.). Der Schmelzpunkt steigt bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol (W.) und erreicht dabei 60° (KRUBER, Priv.-Mitt.). — Liefert beim Erwärmen mit Chromsäuregenisch  $\alpha$ -Hydrindon (W.).

**1-Acetoxy-hydrinden**  $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{CH}_2$ . B. Beim Erwärmen von 1-Oxy-hydrinden mit Acetanhydrid und Natriumacetat (WEISSGERBER, B. 44, 1447). — Fruchtartig riechendes Öl.  $Kp$ : ca. 241° (unkorr.);  $Kp_{15}$ : ca. 135°.

**2-Chlor-1-oxy-hydrinden, Indenoxychlorid**  $C_9H_8OCl = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH(OH)} \end{smallmatrix} \text{CHCl}$ . Ist identisch mit der von SPILKER (B. 28, 1541) dargestellten und von HEUSLER, SCHIEFFER (B. 32, 31) als 1-Chlor-2-oxy-hydrinden (*Hptw. Bd. VI, S. 574*) beschriebenen Verbindung; die Konstitution ergibt sich aus der Formel der entsprechenden Bromverbindung. — B. Aus Inden und wäßriger unterchloriger Säure bei 0—5° (WEISSGERBER, B. 44, 1442). — F: 126°.

**2-Brom-1-oxy-hydrinden, Indenoxybromid**  $C_9H_8OBr = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH(OH)} \end{smallmatrix} \text{CHBr}$ . Ist identisch mit der von KRAEMER, SPILKER (B. 23, 3280) dargestellten und von HEUSLER, SCHIEFFER (B. 32, 28, 31) als 1-Brom-2-oxy-hydrinden (*Hptw. Bd. VI, S. 574*) beschriebenen Verbindung (vgl. POPE, READ, Soc. 99, 2072; v. BRAUN, BRAUNSDORF, KIRSCHBAUM, B. 55, 3662; ISHIWARA, J. pr. [2] 108, 194). — B. Aus Inden und Bromwasser (POPE, READ, Soc. 99, 2072) oder besser aus Inden und Brom in KBr-Lösung (P., R., Soc. 101, 760). — Monokline Krystalle (aus Essigester). F: 128—129° (P., R., Soc. 99, 2073). — Gibt mit wäßr. Ammoniak (D: 0,88) 2-Amino-1-oxy-hydrinden und zwei diastereoisomere Bis-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-amine (P., R., Soc. 99, 2074).

**1,2-Dibrom-2-nitro-1-acetoxy-hydrinden**  $C_{11}H_8O_4NBr_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CBr(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{CBr} \cdot \text{NO}_2$ . B. Beim Aufbewahren von 2-Nitro-1-acetoxy-inden mit Brom in Eisessig am Licht (THIELE, WEITZ, A. 377, 17). — Krystalle (aus Ligroin). F: 136°.

15. **2-Oxy-hydrinden**  $C_9H_{10}O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{OH}$ .

**1-Chlor-2-oxy-hydrinden**  $C_9H_8OCl = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CHCl} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{OH}$  (S. 574). Ist in Analogie mit der entsprechenden Bromverbindung (s. u.) als 2-Chlor-1-oxy-hydrinden zu formulieren.

**1-Brom-2-oxy-hydrinden**  $C_9H_8OBr = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CHBr} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{OH}$  (S. 574). Ist als 2-Brom-1-oxy-hydrinden erkannt worden (vgl. POPE, READ, Soc. 99, 2072; v. BRAUN, BRAUNSDORF, KIRSCHBAUM, B. 55, 3662; ISHIWARA, J. pr. [2] 108, 194).

### 3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O$ .

1. **1'-Oxy-1- $\alpha$ -butenyl-benzol,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -butylen**  $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$  ist desmotrop mit Propyl-phenyl-keton, Syst. No. 640.

**Äthylkohlen säure ester des  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -butylens**  $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Natriumverbindung des Propylphenylketons und Chloraethylensäureäthylester, neben dem Äthylkohlen säure ester des  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-zimtsäure-äthylesters (HALLER, BAUER, C. r. 152, 554). —  $Kp_{10}$ : 143°.



2. **1<sup>3</sup>-Oxy-1-β-butenyl-benzol, γ-Oxy-α-phenyl-β-butylen**  $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(OH) \cdot CH_3$  ist desmotrop mit Benzylacetone, Syst. No. 640.

**γ-Methoxymethoxy-α-phenyl-β-butylen**  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus γ-Methoxymethoxy-α-phenyl-β-butylen-β-carbonsäure (Syst. No. 1083) bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (LAWFORTH, MELLOR, Soc. 107, 1275, 1279). — Schwere Flüssigkeit. Kp: 238—240°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

3. **1<sup>1</sup>-Oxy-1-γ-butenyl-benzol, Allyl-phenyl-carbinol, δ-Oxy-δ-phenyl-α-butylen**  $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$  (S. 576). B. Bei der Einw. von Allylmagnesiumbromid auf Benzaldehyd in Äther (KLIMENKO, Ж. 43, 212; C. 1911 I, 1852). — Kp<sub>24</sub>: 126—127°. D<sub>15</sub><sup>20</sup>: 1,0161. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5325. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Benzoesäure und eine Trioxyverbindung (?) vom Schmelzpunkt 50°.

4. **1<sup>1</sup>-Oxy-1-isobutenyl-benzol, α-Oxy-β-methyl-α-phenyl-α-propylen, α-Oxy-β,β-dimethyl-styrol**  $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CH_3)_2$  ist desmotrop mit Isopropylphenyl-keton, Syst. No. 640.

**Äthylkohlen säureester**  $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CH_3)_2$ . B. Durch Umsetzen von Chlorameisensäureäthylester mit der Natriumverbindung des Isopropylphenylketons in Benzol-Lösung (HALLER, BAUER, C. r. 152, 552). — F: 41—42°. Kp<sub>10</sub>: 135°.

5. **4-Oxy-1-methyl-3-propenyl-benzol, 4-Methyl-2-propenyl-phenol, α-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen**  $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von 4-Oxy-1-methyl-3-allyl-benzol mit starker Kalilauge (CLAISEN, EISLEB, A. 401, 45; v. AUWERS, A. 413, 299). — Kp<sub>11</sub>: 120—124° (CL., E.); Kp<sub>14</sub>: 126—128° (v. AU.). D<sub>15</sub><sup>20</sup>: 1,0290 (v. AU.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5710; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,578; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,5964; n<sub>D</sub><sup>40</sup>: 1,6141 (v. AU.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 4-Methyl-2-propyl-phenol (HILL, GRAF, Am. Soc. 37, 1845).

**4-Methoxy-1-methyl-3-propenyl-benzol**  $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 577). B. Aus 4-Oxy-1-methyl-3-propenyl-benzol bei der Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge (CLAISEN, EISLEB, A. 401, 45; v. AUWERS, A. 413, 299). — Kp<sub>10</sub>: 127,5—128°. D<sub>15</sub><sup>20</sup>: 0,9857. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5495; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,556; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,5735; n<sub>D</sub><sup>40</sup>: 1,5902.

6. **2-Oxy-1-methyl-3-allyl-benzol, 2-Methyl-6-allyl-phenol, γ-[2-Oxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen**  $C_{10}H_{12}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus Allyl-α-tolyl-äther oder dem Allyläther der 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure durch Erhitzen (CLAISEN, EISLEB, A. 401, 56). — Phenolartig riechendes Öl. Kp<sub>12</sub>: 106—107°; Kp: 231—233°. D<sub>15</sub>: 1,007. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine schwach bräunlicholive Färbung.

**2-Acetoxy-1-methyl-3-allyl-benzol**  $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 2-Methyl-6-allyl-phenol mit Acetanhydrid (ADAMS, RINDFUSZ, Am. Soc. 41, 662). Angenehm riechendes Öl. Kp<sub>14</sub>: 128°. D<sub>20</sub>: 1,023. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,507. — Gibt mit Brom in Chloroform bei 0° 3<sup>2</sup>.3<sup>2</sup>-Dibrom-2-acetoxy-1-methyl-3-propyl-benzol.

7. **4-Oxy-1-methyl-3-allyl-benzol, 4-Methyl-2-allyl-phenol, γ-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen**  $C_{10}H_{12}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch 1-stdg. Kochen von Allyl-p-tolyl-äther unter gewöhnlichem Druck (CLAISEN, EISLEB, A. 401, 44). — Phenolähnlich riechendes Öl. Kp<sub>13</sub>: 112°; Kp<sub>75</sub>: 236—238° (CL., E.). D<sub>15</sub>: 1,006 (CL., E.). — Gibt beim Erhitzen mit starker Kalilauge 4-Methyl-2-propenyl-phenol (CL., E.). — Beständigkeit gegen Reduktionsmittel: HILL, GRAF, Am. Soc. 37, 1845. — Gibt mit FeCl<sub>3</sub> in Alkohol eine grünliche Färbung (CL., E.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 68° (H., G.).

**4-Allyloxy-1-methyl-3-allyl-benzol**  $C_{13}H_{16}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Durch Behandeln von 4-Oxy-1-methyl-3-allyl-benzol mit Allylbromid und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (CLAISEN, EISLEB, A. 401, 45). — Kp<sub>14</sub>: 123—127°. Verhalten bei längerem Kochen unter gewöhnlichem Druck: CL., E.

**4-Acetoxy-1-methyl-3-allyl-benzol**  $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 4-Oxy-1-methyl-3-allyl-benzol mit Acetanhydrid (ADAMS, RINDFUSZ, Am. Soc. 41, 661). — Öl. Kp<sub>21</sub>: 139°. D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,022. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,507. — Gibt mit Brom in Chloroform bei 0° 3<sup>2</sup>.3<sup>2</sup>-Dibrom-4-acetoxy-1-methyl-3-allyl-benzol.

**3<sup>1</sup>-Brom-4-oxy-1-methyl-3-allyl-benzol, 4-Methyl-2-[β-brom-allyl]-phenol**  $C_{10}H_{11}OBr = CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch 10-stdg. Kochen von [β-Brom-allyl]-p-tolyl-äther in Diäthylanilin (BAYER & Co., D. R. P. 293956; C. 1910 II, 618; Frl. 18, 1062). — Dickliches Öl. Kp<sub>11</sub>: 154°. — Liefert beim Kochen mit Alkalilauge 2.5-Dimethyl-cumaron.

8. **3-Oxy-1-methyl-2 (oder 4)-allyl-benzol, 3-Methyl-2 (oder 6)-allyl-phenol**  $C_{10}H_{12}O = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von Allyl-m-tolyl-äther auf 210—240° wurde ein Gemisch isomerer Allyl-m-kresole erhalten ( $K_{p11}$ : 111—112°;  $K_{p700}$ : 239—240°;  $D^{15}$ : 1,012), das bei 0° größtenteils erstarrte (CLAISEN, EISLEB, A. 401, 57). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53°.

9. **2-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol, 2-Methyl-6-isopropenyl-phenol,  $\beta$ -[2-Oxy-3-methyl-phenyl]-propylen**  $C_{10}H_{12}O = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$  (S. 577). B. Durch Einw. von 4 Mol  $CH_3 \cdot MgI$  auf 2-Oxy-3-methyl-benzoesäuremethyl-ester in Äther und Destillation des entstandenen Dimethyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinols unter gewöhnlichem Druck (BÉHAL, TIFFENEAU, Bl. [4] 7, 331). Aus Dimethyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol durch 12-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und Verseifen des entstandenen Acetats mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 376). —  $K_{p14}$ : 100—102°;  $K_p$ : 211—213° (B., T.);  $K_p$ : 213—214° (korr.) (G.).  $D^0$ : 1,0143;  $D^{15}$ : 0,9980 (G.).  $n_D^{15}$ : 1,5419 (G.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt mit  $FeCl_3$  nicht eine grüne, sondern eine schwach orangefarbene Färbung (B., T.; G.). Polymerisiert sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (G.).

**2-Methoxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol**  $C_{11}H_{14}O = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 577). B. Durch Einw. von Methyljodid auf 2-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol in alkal. Lösung (BÉHAL, TIFFENEAU, Bl. [4] 7, 332). Durch 12-stdg. Kochen von Dimethyl-[2-methoxy-3-methyl-phenyl]-carbinol mit Acetanhydrid (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 334). — Stechend riechende Flüssigkeit.  $K_p$ : 208—210° (B., T.), 209—210° (korr.) (G.);  $K_{p14}$ : 96° bis 99° (G.).  $D^0$ : 0,9713;  $D^{15}$ : 0,9599 (G.).  $n_D^{15}$ : 1,5205 (G.). — Gibt bei der Einw. von Jod und  $HgO$  in wasserhaltigem Äther 3<sup>2</sup>-Jod-3<sup>1</sup>-oxy-2-methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol (G.).

**2-Acetoxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol**  $C_{12}H_{14}O_2 = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. s. im vorletzten Artikel. — Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren grün färbt.  $K_p$ : 236—238° (korr.);  $K_{p13}$ : 115—116° (korr.);  $D^0$ : 1,0337 (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 376).

10. **4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol, 4-Methyl-2-isopropenyl-phenol,  $\beta$ -[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-propylen**  $C_{10}H_{12}O = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$  (S. 577). B. Man stellt durch 12-stdg. Kochen von Dimethyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol mit Acetanhydrid das Acetat dar und verseift dieses durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 381). Durch Destillation von Dimethyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol unter gewöhnlichem Druck (v. AUWERS, A. 413, 304). —  $K_p$ : 220—222° (korr.) (G.);  $K_{p18}$ : 103—104°;  $K_{p30}$ : 119—120° (v. Au.).  $D^{15}$ : 1,0078 (v. Au.);  $D^{15}$ : 1,0177;  $D^0$ : 1,0285 (G.).  $n_D^{15}$ : 1,5437;  $n_D^{15}$ : 1,549;  $n_D^{15}$ : 1,5636;  $n_D^{15}$ : 1,5765 (v. Au.);  $n_D^{15}$ : 1,5499 (G.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol 4-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol (FRIES, A. 372, 229). Gibt mit Brom in Chloroform  $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan (Fr.). Zur Polymerisation vgl. G.

**4-Methoxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol**  $C_{11}H_{14}O = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch 12-stdg. Kochen von Dimethyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-carbinol mit Acetanhydrid (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 338). Durch Behandeln von 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol mit Dimethylsulfat und Alkalilauge (v. AUWERS, A. 413, 304). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch.  $K_p$ : 218—220° (korr.);  $K_{p13}$ : 105° bis 107° (korr.) (G.);  $K_{p17}$ : 104,8—105° (v. Au.).  $D^0$ : 0,9806;  $D^{15}$ : 0,9676 (G.);  $D^{15}$ : 0,9661 (v. Au.).  $n_D^{15}$ : 1,5315 (G.);  $n_D^{15}$ : 1,5257;  $n_D^{15}$ : 1,531;  $n_D^{15}$ : 1,5445;  $n_D^{15}$ : 1,5569 (v. Au.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 4-Methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol (G.). Bei der Einw. von Jod und  $HgO$  in feuchtem Äther entsteht 3<sup>2</sup>-Jod-3<sup>1</sup>-oxy-4-methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol (G., Bl. [4] 7, 425).

**4-Acetoxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol**  $C_{12}H_{14}O_2 = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. S. im vorletzten Artikel. Gelbliche Flüssigkeit, die sich rasch orangefarbt.  $K_{p733}$ : 244—246° (korr.);  $K_{p13}$ : 129,5—131,5° (korr.);  $D^0$ : 1,0383 (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 381).

**4-Methyl-2-isopropenyl-phenoxyessigsäure**  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Umsetzen von 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol mit Chloroessigsäure und Natronlauge (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 382). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in  $CS_2$  und in kaltem Wasser.

**5-Brom-4-oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol**  $C_{10}H_{11}OBr = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_3Br(CH_3) \cdot OH$ . B. Bei vorsichtiger Behandlung der äther. Lösung von  $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan mit Zink und Salzsäure (FRIES, A. 372, 231). —  $K_{p13}$ : 129—134°. Löslich in Alkalien. Polymerisiert sich beim Aufbewahren.

**$\alpha,\alpha,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-a-propylen**  $C_{10}H_9OBr_3 = CBr_2 \cdot C(CH_3)Br \cdot C_6H_3Br(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Behandeln der Aceton-Lösung von  $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan mit Wasser oder durch Schütteln der Eisessig-Lösung mit Natriumacetat (FRIES, A. 372, 232). — Täfelchen (aus Benzin). F: 101°.

Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin. — Liefert bei der Einw. von Alkalien 7-Brom-5-methyl-3-dibrommethylen-cumaran (F.; vgl. F., GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 275). — Gibt beim Erhitzen mit Methanol  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen (F.; vgl. F., G.-S., W.).

$\alpha,\alpha,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[5-brom-6-acetoxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{12}H_{10}O_2Br_4 = CBr_2:C(CH_2Br) \cdot C_6H_4Br(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von  $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat oder durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure auf  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen (FRIES, A. 372, 233). — Tafeln (aus Benzin). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Eisessig und Benzin.

$\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -jod- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{10}H_8OBr_2I = CBr_2:C(CH_2I) \cdot C_6H_4Br(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Kochen von  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Eisessig (FRIES, A. 372, 235). — Prismatische Krystalle (aus Petroläther). F: 115°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin und Petroläther. — Liefert mit Alkalien 7-Brom-5-methyl-3-dibrommethylen-cumaran (F.; vgl. F., GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 275).

11. 6-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol, 2-Methyl-4-isopropenyl-phenol,  $\beta$ -[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-propylen  $C_{10}H_{12}O = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot OH$ .

$\alpha,\gamma,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[5-brom-4-acetoxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{12}H_{10}O_2Br_4 = CHBr:C(CHBr) \cdot C_6H_4Br(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man reduziert 5-Brom-1-methyl-3-[ $\beta,\beta,\beta'$ -tetrabrom-isopropyliden]-cyclohexadien-(1,4)-on-(6) mit Zinnchlorür und Eisessig und acetyliert das Reaktionsprodukt (ZINCKE, A. 400, 45). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 90–91°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{10}H_8OBr_4 = CBr_2:C(CHBr) \cdot C_6H_4Br(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 5-Brom-6-acetoxy-1-methyl-3-[ $\alpha,\beta,\beta',\beta'$ -pentabrom-isopropyl]-benzol (ZINCKE, A. 400, 41). — Nadeln (aus Benzin oder 80%igem Alkohol). F: 94–95°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-4-methoxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{11}H_8OBr_4 = CBr_2:C(CHBr) \cdot C_6H_4Br(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ZINCKE, A. 400, 42). — Nadeln (aus Eisessig oder Methanol). F: 110–111°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Methanol und heißem Eisessig. — Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure in Gegenwart von  $AgNO_3$  5-Brom-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure.

$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-4-acetoxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{12}H_{10}O_2Br_4 = CBr_2:C(CHBr) \cdot C_6H_4Br(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (ZINCKE, A. 400, 42). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 114–115°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

12. 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol, 5-Methyl-2-isopropenyl-phenol,  $\beta$ -[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-propylen  $C_{10}H_{12}O = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot OH$  (S. 578). B. Aus Dimethyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-carbinol durch Kochen mit Acetanhydrid und Verseifen des entstandenen Acetats mit alkoh. Kalilauge (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 378). —  $Kp_{13}$ : 106–107° (korr.);  $Kp_{760}$ : 221–222° (korr.).  $D^{20}$ : 1,0241;  $D^{15}$ : 1,0130.  $n_D^{25}$ : 1,5533. — Gibt mit verd.  $FeCl_3$ -Lösung eine schwache Grünfärbung. Polymerisiert sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck rasch; das kristallisierte Polymerisationsprodukt von FRIES, FICKEWIRTH (B. 41, 371) konnte nicht erhalten werden.

3-Acetoxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol  $C_{12}H_{14}O_2 = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Farblose Flüssigkeit, die sich allmählich citronengelb färbt.  $Kp_{760}$ : 122–123° (korr.);  $D^{20}$ : 1,0358;  $D^{15}$ : 1,0238;  $n_D^{25}$ : 1,5179 (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 377).

5-Methyl-2-isopropenyl-phenoxyessigsäure  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Umsetzen von 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol mit Chloroessigsäure in Natronlauge (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 378). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112°. Unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heißem Wasser, löslich in Äther und Chloroform, schwer löslich in  $CS_2$ .

$\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{10}H_8OBr_4 = CHBr:C(CH_2Br) \cdot C_6H_2Br_4(CH_3) \cdot OH$ . B. Beim Behandeln von Hexabromthymol (S. 267) mit Kupferpulver in Äther (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 290). — Derbe Krystalle (aus Benzin). F: 107°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig,

schwer in Benzin. — Liefert bei der Einw. von Alkalien 5.7-Dibrom-6-methyl-3-brommethylen-cumaran. Beim Erhitzen mit Methanol unter Druck entsteht  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen. Gibt mit Silberacetat in heißem Eisessig  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -acetoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen.

$\alpha, \gamma$ -Dibrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{12}H_{10}O_2Br_4 = CHBr:C(CH_2Br) \cdot C_6HBr_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 291). — Derbe Krystalle (aus Benzin). F: 105°.

$\alpha, \alpha, \gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen, Pentabromdehydrothymol  $C_{10}H_6OBr_5 = CBr_2:C(CH_2Br) \cdot C_6HBr_3(CH_3) \cdot OH$  (S. 578). B. Durch Behandeln einer Aceton-Lösung von Hexabromthymol mit Wasser (FRIES, A. 372, 216). — Krystalle (aus Benzin). F: 106° (F.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Alkalien 5.7-Dibrom-6-methyl-3-dibrommethylen-cumaran (F.; vgl. F., GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 262). Beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr entsteht  $\alpha, \gamma, \gamma, \gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen (F., G.-S., W., A. 402, 281). Pentabromdehydrothymol liefert mit Alkohol bei 100°  $\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -äthoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen, mit Silberacetat in heißem Eisessig  $\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -acetoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen und 5.7-Dibrom-6-methyl-3-dibrommethylen-cumaran (F., G.-S., W.).

$\alpha, \alpha, \gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-methoxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{12}H_8OBr_3 = CBr_2:C(CH_2Br) \cdot C_6HBr_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-methoxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen durch Behandeln mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure oder bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, neben anderen Produkten (FRIES, A. 372, 225; vgl. F., GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 274). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 123°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Eisessig und Benzin, schwer in Alkohol.

$\alpha, \gamma, \gamma, \gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{10}H_6OBr_4 = CHBr:C(CH_2Br) \cdot C_6HBr_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von Pentabromdehydrothymol mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 281). — Prismatische Krystalle (aus Benzin). F: 126—127°. — Gibt in alkoh. Lösung mit Alkalien 2.2.5.7-Tetrabrom-6-methyl-3-brommethylen-cumaran. Setzt sich mit Silberacetat sofort um.

$\alpha, \gamma, \gamma, \gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{12}H_8O_2Br_4 = CHBr:C(CH_2Br) \cdot C_6HBr_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha, \gamma, \gamma, \gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 282). — Derbe Prismen (aus Benzin). F: 150°.

$\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -jod- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{10}H_6OBr_2I = CBr_2:C(CH_2I) \cdot C_6HBr_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Kochen von  $\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure (D: 1.7) (FRIES, A. 372, 226). — Prismatische Krystalle (aus Benzin + Petroläther). F: 119°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, löslich in Eisessig und Benzin, schwer löslich in Petroläther. — Gibt mit wäsr. Alkalien 5.7-Dibrom-6-methyl-3-dibrommethylen-cumaran (F.; vgl. F., GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 275).

$\alpha$ -Nitro- $\beta$ -[5-nitro-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen, 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-2-oxy-4.4-dimethyl-styrol  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot CH:C(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus 3.6-Dinitro-4.7-dimethyl-cumarin durch Kochen mit 15%iger Natronlauge (CLAYTON, Soc. 97, 1407). — Gelbbraunes Krystallpulver (aus Benzol). F: 120—121°. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. —  $Na_2C_{10}H_8O_2N_2$ . Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Explodiert heftig beim Erhitzen.

13. 5-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1), ar. Tetrahydro- $\alpha$ -naphthol  $C_{10}H_{10}O = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C_6H_3 \cdot OH$  (S. 578).

Verbindung von ar. Tetrahydro- $\alpha$ -naphthol mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{10}H_{10}O + C_6H_3O_3N_3$ . Goldgelbe Nadeln. F: 106—107° (SUDBOROUGH, BEARD, Soc. 99, 213).

8-Nitroso-5-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 4-Nitroso-ar. tetrahydro- $\alpha$ -naphthol  $C_{10}H_{10}O_2N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C_6H_3(NO) \cdot OH$  ist desmotrop mit 5.6.7.8-Tetrahydro- $\alpha$ -naphthochinon-monoxim-(1), Syst. No. 672.

6-Nitro-5-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2-Nitro-ar. tetrahydro- $\alpha$ -naphthol  $C_{10}H_{10}O_2N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . B. Durch Kochen von 2-Nitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit verd. Schwefelsäure (GREEN, ROWE, Soc. 113, 966). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 56°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer

in Wasser. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Kuppelt mit Diazonium-Verbindungen. — Natriumsalz. Orangerote Nadeln oder Platten (aus heißem Wasser).

**6.8-Dinitro-5-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2.4-Dinitro-ar. tetrahydro- $\alpha$ -naphthol**  $C_{10}H_8O_5N_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C_6H(NO_2)_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Nitrieren von 2-Nitro-ar. tetrahydro- $\alpha$ -naphthol, 4-Nitro-ar. tetrahydro- $\alpha$ -naphthol, 2-Nitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) oder diazotierter 4-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (GREEN, ROWE, *Soc.* 113, 969). — Gelbe Prismen (aus Äther). *F.*: 105°. Schwer löslich in heißem Wasser, etwas flüchtig mit Wasserdampf. — Natriumsalz. Orangefarbene Nadeln.

**14. 6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(2), ar. Tetrahydro- $\beta$ -naphthol**  $C_{10}H_{12}O = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C_6H_3 \cdot OH$  (*S.* 579).

*B.* Durch Erwärmen von Tetralin mit konz. Schwefelsäure und Schmelzen der entstandenen Sulfonsäure mit KOH oder NaOH (SCHROETER, SCHRAUTH, D. R. P. 299603; *C.* 1919 IV, 618; *Frdl.* 13, 323). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 59–60°. *Kp.*<sub>13</sub>: 145–146°; *Kp.*<sub>760</sub>: 275° bis 276°. Leicht löslich in Alkalien, löst sich unverändert in konz. Schwefelsäure. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Nitrieren des Sulfurierungsprodukts 1.3-Dinitro-ar. tetrahydro- $\beta$ -naphthol (SCH., SCH.; vgl. SCHROETER, A. 426, 142).

**5.7-Dinitro-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1.3-Dinitro-ar. tetrahydro- $\beta$ -naphthol**  $C_{10}H_8O_5N_2 = C_{10}H_8(NO_2)_2 \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. SCHROETER, A. 426, 142. — *B.* Durch Erwärmen von ar. Tetrahydro- $\beta$ -naphthol mit konz. Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit konz. Salpetersäure (SCHROETER, SCHRAUTH, D. R. P. 299603; *C.* 1919 IV, 618; *Frdl.* 13, 324). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 141° (SCHROETER).

**15. 2-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthol-(2), ac. Tetrahydro- $\beta$ -naphthol**  $C_{10}H_{12}O = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot OH \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$ .

a) *Inakt. ac. Tetrahydro- $\beta$ -naphthol*  $C_{10}H_{12}O = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot OH \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$  (*S.* 579).

Zur *Darst.* durch Reduktion von  $\beta$ -Naphthol vgl. KENYON, PICKARD, *Soc.* 105, 2684; ac. Tetrahydro- $\beta$ -naphthol läßt sich von ar. Tetrahydro- $\beta$ -naphthol am besten durch Überführen in das schwer lösliche Natriumsalz des sauren Phthalsäureesters trennen (K., P.). — Viscosität zwischen 31,1° und 62,4°; THOLE, *Soc.* 103, 24.

**3-Chlor-2-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 3-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(2)**  $C_{10}H_9OCl = C_{10}H_9Cl \cdot OH$  (*S.* 580). Zur Darstellung aus 1.4-Dihydro-naphthalin durch Einw. von HOCl vgl. WASSER, B. 49, 1207.

**3-Brom-2-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 3-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(2)**  $C_{10}H_9Br = C_{10}H_9Br \cdot OH$  (*S.* 580). *B.* Durch Einw. von Brom auf Tetrahydronaphthalin in Chloroform-Lösung, Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Alkali und Destillation mit Wasserdampf (LEROUX, A. ch. [8] 21, 482).

b) *Rechtsdrehendes ac. Tetrahydro- $\beta$ -naphthol*  $C_{10}H_{12}O = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot OH \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$

(*S.* 580). *B.* Aus inakt. ac. Tetrahydro- $\beta$ -naphthol über den sauren Phthalsäureester und dessen Brucinsalz (PICKARD, KENYON, *Soc.* 101, 1431). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 50° (P., K.). *Kp.*<sub>17</sub>: 141° (P., K.). *D.*: zwischen 20° (1,091; unterkühlt) und 200° (0,947); K., P., *Soc.* 105, 2681. Viscosität zwischen 34° und 55°; THOLE, *Soc.* 103, 24.  $\alpha_D^{25}$ : +80,5°;  $\alpha_D^{20}$ : +71,2° (l = 10 cm) (K., P., *Soc.* 105, 2684). Drehungen bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln: K., P. — Das Phenylurethan schmilzt bei 119° (P., K., *Soc.* 101, 1432).

**n-Valeriansäureester**  $C_{15}H_{20}O_3 = C_{10}H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . Wohlriechendes Öl. *Kp.*<sub>11</sub>: 169–197° (PICKARD, KENYON, *Soc.* 101, 1433). *D.*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0317; *D.*<sub>4</sub><sup>25</sup>: 1,0029; *D.*<sub>4</sub><sup>30</sup>: 0,9486. Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz zwischen 21° ( $\alpha_D$ : +25,23°) und 156° ( $\alpha_D$ : +19,98°) (l = 5 cm); P., K.

**Pelargonsäureester**  $C_{19}H_{28}O_3 = C_{10}H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . Wohlriechendes Öl. *Kp.*<sub>3</sub>: 195–197° (PICKARD, KENYON, *Soc.* 101, 1433). *D.*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9821; *D.*<sub>4</sub><sup>25</sup>: 0,9555; *D.*<sub>4</sub><sup>30</sup>: 0,9005. Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz zwischen 20° ( $\alpha_D$ : +17,37°) und 156° ( $\alpha_D$ : +13,88°) (l = 5 cm); P., K.

**Laurinsäureester**  $C_{23}H_{36}O_3 = C_{10}H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . Krystalle. *F.*: 35–36° (PICKARD, KENYON, *Soc.* 101, 1433). *Kp.*<sub>3</sub>: 218°. *D.*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9677; *D.*<sub>4</sub><sup>25</sup>: 0,9419; *D.*<sub>4</sub><sup>30</sup>: 0,8896. Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz zwischen 20° ( $\alpha_D$ : +15,77°) und 184° ( $\alpha_D$ : +11,68°) (l = 5 cm); P., K.

c) *Links-drehendes ac. Tetrahydro- $\beta$ -naphthol*  $C_{10}H_{12}O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot OH \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$ .

B. Aus inakt. ac. Tetrahydro- $\beta$ -naphthol über den sauren Phthalsäureester und dessen Cinchonidinsalz (PICKARD, KENYON, Soc. 101, 1431). — Nadeln (aus Petroläther). F: 50°.  $K_{p17}$ : 141°.  $D_4^{20}$ : 1,0589;  $D_5^{20}$ : 1,0309;  $D_6^{20}$ : 1,0009;  $D_7^{20}$ : 0,9778. Drehungsvermögen in unverdünntem Zustand:  $\alpha_D^{20}$ : -43,3° (unterkühlt);  $\alpha_D^{25}$ : -33,1°;  $\alpha_D^{30}$ : -25,2° (l = 5 cm).  $[\alpha]_D^{20}$ : -67,1° ( $c = 4,8$  in Chloroform).

Essigsäureester  $C_{12}H_{14}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Wohlriechendes Öl.  $K_{p16}$ : 149° (PICKARD, KENYON, Soc. 101, 1433).  $D_4^{20}$ : 1,0926;  $D_5^{20}$ : 1,0648;  $D_6^{20}$ : 0,9914. Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz zwischen 15° ( $\alpha_D$ : -31,4°) und 160° ( $\alpha_D$ : -25,64°) (l = 5 cm): P., K.

Propionsäureester  $C_{13}H_{16}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Wohlriechendes Öl.  $K_{p16}$ : 158—159° (PICKARD, KENYON, Soc. 101, 1433).  $D_4^{20}$ : 1,0675;  $D_5^{20}$ : 1,0404;  $D_6^{20}$ : 0,9698. Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz zwischen 21° ( $\alpha_D$ : -30,28°) und 168° ( $\alpha_D$ : -23,81°) (l = 5 cm): P., K.

n-Valeriansäureester  $C_{15}H_{20}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . Wohlriechendes Öl.  $D_4^{20}$  zwischen 20° (1,0284) und 180° (0,9133): KENYON, PICKARD, Soc. 105, 2681.  $\alpha_D^{20}$ : -48,1°;  $\alpha_D^{25}$ : -46,2°;  $\alpha_D^{30}$ : -35,8° (l = 10 cm); Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen: K., P.

Önanthasäureester  $C_{17}H_{24}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . Wohlriechendes Öl.  $K_{p14}$ : 191—193° (PICKARD, KENYON, Soc. 101, 1433).  $D_4^{20}$ : 1,0071;  $D_5^{20}$ : 0,9846;  $D_6^{20}$ : 0,9241. Drehungsvermögen der unverdünnten Substanz zwischen 19° ( $\alpha_D$ : -21,58°) und 144° ( $\alpha_D$ : -17,30°) (l = 5 cm): P., K.

16. *1-Oxy-1-methyl-hydrinden*  $C_{10}H_{12}O = \begin{smallmatrix} CH_3-CH_2 \\ | \\ C_6H_4-C(CH_3) \cdot OH \end{smallmatrix}$ . B. Durch Umsetzen von  $\alpha$ -Hydrindon mit Methylmagnesiumjodid in Äther (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, B. 40, 3046; STÖRMER, LAAGE, B. 50, 988). — Naphthalinartig riechende Krystalle. F: 57° (St., L.).  $K_{p25}$ : 121—122° (St., L.);  $K_{p14}$ : 118° (v. BR., K.).  $D_4^{20}$ : 1,068 (v. BR., K.). Läßt sich bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt destillieren (v. BR., K.). — Gibt beim Kochen mit überschüssiger 10%iger Schwefelsäure 1-Methyl-inden (St., L.). Gibt beim Erhitzen mit Alkalien in Gegenwart von Methanol eine geringe Menge  $\alpha$ -Hydrindon (v. BR., B. 50, 1659).

2.2.3.3-Tetrabrom-1-oxy-1-methyl-hydrinden  $C_{10}H_8OBr_4 = \begin{smallmatrix} CBr_3-CBr_3 \\ | \\ C_6H_4-C(CH_3) \cdot OH \end{smallmatrix}$ . B. Durch Einw. von Brom auf 1.2-Dibrom-3-oxy-3-methyl-inden in Chloroform-Lösung (SIMONIS, KIRSCHTEN, B. 45, 571). — Zersetzliches Öl; schwer löslich in Ligroin.

17. *1-Oxymethyl-hydrinden*, „Dihydrobenzofulvanol“  $C_{10}H_{12}O = CH_3-CH_2 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ . B. Durch Hydrieren von Benzofulvanol in Äther in Gegenwart von Platinschwarz (COURTOT, A. ch. [9] 5, 58). —  $K_{p12}$ : 134°. — Gibt beim Überleiten über  $Al_2O_3$  bei 250° 1.2-Dihydro-benzofulven.

18. *1-Oxy-2-methyl-hydrinden*  $C_{10}H_{12}O = \begin{smallmatrix} CH_3-CH \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_4-CH \cdot OH \end{smallmatrix}$ . B. Wurde (wahrscheinlich als Gemisch zweier stereoisomerer Formen) bei der Reduktion von 2-Methyl-hydrindon-(1) mit Natrium in Alkohol erhalten (KESNER, Z. 40, 1420; C. 1915 I, 1114). —  $K_{p10}$ : 243°. Erstarrt teilweise beim Aufbewahren. — Der kristallisierte Anteil lieferte bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 210° im Rohr  $\beta$ -Methyl-hydrinden.

19. *2-Oxy-2-methyl-hydrinden*  $C_{10}H_{12}O = \begin{smallmatrix} CH_3-C(CH_3) \cdot OH \\ | \\ C_6H_4-CH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Durch Umsetzen von  $\beta$ -Hydrindon mit  $CH_3 \cdot MgI$  (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, B. 40, 2653). — F: 52°.  $K_{p11}$ : 132—135°. — Einw. von  $PBr_3$ : v. BR., K., D.

20. *2-Oxymethyl-hydrinden*  $C_{10}H_{12}O = \begin{smallmatrix} CH_3-CH \cdot CH_2 \cdot OH \\ | \\ C_6H_4-CH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Neben geringen Mengen 2.2-Bis-oxymethyl-hydrinden bei der Reduktion von Hydrinden-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester mit Natrium und Alkohol (KENNER, Soc. 105, 2693). Durch Reduktion von Hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester mit Natrium und Alkohol (K.). — Prismen (aus Petroläther). F: 33°.  $K_{p11}$ : 139—140°. Schwer löslich in Petroläther, sonst in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. — Liefert beim Erhitzen mit Chromschwefelsäure Hydrinden-aldehyd-(2). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff auf 100—120°  $\beta$ -Brom-methyl-hydrinden. — Das Phenylurethan schmilzt bei 99,5°.

4. Oxy-Verbindungen  $C_{11}H_{14}O$ .

1. *1'-Oxy-1- $\delta$ -pentenyl-benzol,  $\gamma$ -Butenyl-phenyl-carbinol,  $\varepsilon$ -Oxy- $\varepsilon$ -phenyl- $\alpha$ -amylen*  $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Aus der Verbindung  $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgBr$  (?), die bei der Umsetzung von 1 Mol 1.2.4-Tribrom-butan mit 2 Atomen Magnesium in Äther entsteht, bei der Einw. von Benzaldehyd (v. BRAUN, DEUTSCH, B. 44, 3704). — Zähflüssigkeit.  $K_{p11}$ : 125°.

2. *4-Oxy-1-[ $\gamma$ -methyl- $\alpha$ -butenyl]-benzol,  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -[4-oxy-phenyl]- $\alpha$ -butylen*  $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

Methyläther  $C_{11}H_{16}O = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 581). B. (Durch Erhitzen eines Gemisches . . . . A. ch. [7] 15, 143; vgl. SCHAARSCHMIDT, GEORGACOPOL, HERZENBERG, B. 51, 1071).

3. *4-Oxy-1-methyl-3-[ $\beta$ , $\beta$ -dimethyl-vinyl]-benzol, 6-Oxy-3, $\beta$ , $\beta$ -trimethyl-styrol*  $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Umsetzen von p-Homosalicylaldehyd und Isopropylmagnesiumjodid in Äther und Destillieren des Reaktionsproduktes bei ca. 20 mm Druck (v. AUWERS, B. 47, 2348; 50, 221). Beim Erhitzen von 3,6-Dimethyl-2,3-dihydro-chromon-semicarbazon mit Natriumäthylat-Lösung im geschlossenen Rohr auf 160° bis 170° (v. AU.). —  $K_{p13}$ : 121—121,4°;  $K_{p18}$ : 126,6°.  $D_4^{20}$ : 0,9933 (v. AU., A. 413, 300).  $n_D^{20}$ : 1,5462;  $n_D^{25}$ : 1,552;  $n_D^{30}$ : 1,5671;  $n_D^{35}$ : 1,5808 (v. AU., A. 413, 300).

6-Methoxy-3, $\beta$ , $\beta$ -trimethyl-styrol  $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_2C : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von 6-Oxy-3, $\beta$ , $\beta$ -trimethyl-styrol mit Dimethylsulfat und Kalilauge (v. AUWERS, B. 47, 2350). — Öl.  $K_{p14}$ : 123,5—125°;  $K_{p11}$ : 117,2—117,6°.  $D_4^{20}$ : 0,9679 (v. AU., A. 413, 301).  $n_D^{20}$ : 1,5368;  $n_D^{25}$ : 1,543;  $n_D^{30}$ : 1,5578;  $n_D^{35}$ : 1,5718 (v. AU., A. 413, 301).

4-Methyl-2-[ $\beta$ , $\beta$ -dimethyl-vinyl]-phenoxyessigsäure  $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C : CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Umsetzen von 6-Oxy-3, $\beta$ , $\beta$ -trimethyl-styrol mit Chloressigsäure und Natronlauge (v. AUWERS, B. 47, 2350). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80—81°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

4. *3-Oxy-1,5-dimethyl-2-allyl-benzol, 3,5-Dimethyl-2-allyl-phenol,  $\gamma$ -[6-Oxy-2,4-dimethyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen*  $C_{11}H_{14}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von Allyl-[3,5-dimethyl-phenyl]-äther (v. AUWERS, BORSCH, B. 48, 1725). — Nadeln (aus Petroläther). F: 50,5°.  $K_{p17}$ : 135—136°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

3-Methoxy-1,5-dimethyl-3-allyl-benzol  $C_{11}H_{16}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von 3-Oxy-1,5-dimethyl-2-allyl-benzol mit Dimethylsulfat und Alkali (v. AUWERS, BORSCH, B. 48, 1726). — Öl.  $K_{p10}$ : 116°.

5. *3-Oxy-1,5-dimethyl-2-isopropenyl-benzol,  $\beta$ -[6-Oxy-2,4-dimethyl-phenyl]-propylen, 6-Oxy-2,4,4-trimethyl-styrol*  $C_{11}H_{14}O = CH_2 : C(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$ .

$\alpha$ -Nitro- $\beta$ -[3,5-dinitro-6-oxy-2,4-dimethyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen, 3,5,6-Trinitro-6-oxy-2,4,4-trimethyl-styrol  $C_{11}H_{11}O_7N_3 = O_2N \cdot CH : C(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Alkalien auf 3,6,8-Trinitro-4,5,7-trimethyl-cumarin (JORDAN, THORPE, Soc. 107, 406). — Krystalle (aus Benzol). F: 103°.

6. *Methyl-cyclopropyl-phenyl-carbinol*  $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH \begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Durch Umsetzen von Cyclopropyl-phenyl-keion mit  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (KISHNER, Z. 43, 1171; C. 1913 I, 1459). —  $K_{p11}$ : 151—152°;  $K_{p11}$ : 241—242°.  $D_4^{20}$ : 1,0316.  $n_D^{20}$ : 1,5350. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid  $\alpha$ -Cyclopropyl- $\alpha$ -phenyl-äthylen.

7. *1,2-Benzo-cyclohepten-(1)-ol-(5)*  $C_{11}H_{14}O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot OH$ . B. In sehr geringer Menge bei der Reduktion von 1,2-Benzo-cycloheptatrien-(1,3,6)-on-(5) mit Natrium und absol. Alkohol (THIELE, WEITZ, A. 377, 13). — Krystalle (aus  $CCl_4$  oder Äther). F: ca. 80°.

8. *1-Oxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin, 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthol-(1)*  $C_{11}H_{14}O = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \quad CH_2 \\ | \quad | \\ C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Durch Umsetzen von  $\alpha$ -Keto-tetrahydronaphthalin mit Methylmagnesiumjodid in Äther (v. AUWERS, A. 415, 162). — Blätchen (aus Benzol). F: 88—89°. — Verhalten bei der Wasserabspaltung mit  $P_2O_5$ : v. AU., A. 415, 163; vgl. B. 58, 154.



9. **1-Oxy-1-äthyl-hydrinden**  $C_{11}H_{14}O = \begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ | \\ C_6H_4-C(C_2H_5)-OH \end{matrix}$  B. Durch Umsetzen von  $\alpha$ -Hydrindon mit  $C_2H_5 \cdot MgI$  in Äther (v. BRAUN, B. 50, 1660). — Dicke, angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_8$ : 123—125°.  $D_4^{20}$ : 1,063. — Gibt beim Erhitzen am Rückflußkühler und folgenden Destillieren unter gewöhnlichem Druck 1-Äthyl-inden. Beim Behandeln mit alkoh. Alkalien entsteht  $\alpha$ -Hydrindon.

10. **1-[ $\alpha$ -Oxy-äthyl]-hydrinden, Methyl- $\alpha$ -hydrindyl-carbinol**  $C_{11}H_{14}O = \begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ | \\ C_6H_4-CH-CH(CH_3)-OH \end{matrix}$  B. Durch Hydrieren von 3-[ $\alpha$ -Oxy-äthyl]-inden in Äther in Gegenwart von Platinschwarz (COURTOT, A. ch. [9] 5, 59). — Krystalle (aus Ligroin). F: 45—46°.  $Kp_{14}$ : 134°. — Gibt beim Überleiten über Tonerde bei 250°  $\omega$ -Methyl-1.2-dihydrobenzofulven.

11. **1-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-hydrinden**  $C_{11}H_{14}O = \begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ | \\ C_6H_4-CH-CH_2-CH_2-OH \end{matrix}$  B. Bei der Reduktion von  $\alpha$ -Hydrindyl-essigsäureäthylester mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, B. 50, 62). — Dickes Öl.  $Kp_{11}$ : 150—152°.

12. **1-Oxy-1.2-dimethyl-hydrinden**  $C_{11}H_{14}O = \begin{matrix} CH_3-CH-CH_3 \\ | \\ C_6H_4-C(CH_3)-OH \end{matrix}$  B. Durch Hydrieren von 3-Oxy-2.3-dimethyl-inden in Äther in Gegenwart von Platin (STOERMER, LAAGE, B. 50, 986). Durch Umsetzen von 2-Methyl-hydrindon-(1) mit Methylmagnesiumjodid in Äther (St., L.). — Krystalle. F: 39—40°.  $Kp_8$ : 108,5°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert gelbgrün und erscheint im durchfallenden Licht rot. — Gibt mit rauchender Salpetersäure eine moosgrüne Färbung. — Gibt beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure 1.2-Dimethyl-inden.

13. **1-Methyl-2-oxy-methyl-hydrinden**  $C_{11}H_{14}O = \begin{matrix} CH_3-CH-CH_2-OH \\ | \\ C_6H_4-CH-CH_3 \end{matrix}$  B. Bei der Reduktion von 1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, B. 50, 63). — Zähes Öl.  $Kp_{11}$ : 148—150°.

## 5. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{16}O$ .

1. **Methyl-allyl-p-tolyl-carbinol,  $\delta$ -Oxy- $\delta$ -p-tolyl- $\alpha$ -amylen**  $C_{12}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$  (S. 583).  $Kp_{16}$ : 128°;  $D_4^{20}$ : 0,9832;  $n_D^{20}$ : 1,5235 (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Ж. 41, 1327; C. 1910 I, 739).

2. **2-Oxy-1-methyl-3-[ $\alpha$ -äthyl-propenyl]-benzol,  $\gamma$ -[2-Oxy-3-methyl-phenyl]- $\beta$ -amylen**  $C_{12}H_{16}O = CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Man bereitet durch Kochen von Diäthyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol mit Acetanhydrid und Natriumacetat das Acetat (s. u.) und verseift dieses mit 25%iger alkoh. Kalilauge (BERLITZER, M. 36, 195). —  $Kp_{13}$ : 108—112°.

Acetat  $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. S. im vorangehenden Artikel. — Eigenartig riechendes Öl.  $Kp_{11}$ : 124—127° (BERLITZER, M. 36, 195). — Färbt sich an der Luft gelb.

3. **4-Oxy-1-methyl-3-[ $\alpha$ -äthyl-propenyl]-benzol,  $\gamma$ -[6-Oxy-3-methyl-phenyl]- $\beta$ -amylen**  $C_{12}H_{16}O = CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Man bereitet durch Kochen von Diäthyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol mit Acetanhydrid und Natriumacetat das Acetat (s. u.) und verseift dieses mit 25%iger alkoh. Kalilauge (BERLITZER, M. 36, 204). — Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{10}$ : 116—119°.

Acetat  $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. S. im vorangehenden Artikel. — Eigenartig riechendes Öl.  $Kp_{12}$ : 138—139° (BERLITZER, M. 36, 203). Färbt sich an der Luft gelb.

4. **1-Phenyl-cyclohexanol-(1)**  $C_{11}H_{16}O = H_2C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C(C_6H_5) \cdot OH$  (S. 583). F: 61° (v. AUWERS, TREPPMANN, B. 48, 1216).  $Kp_{14}$ : 141—144° (Zers.) (v. AU., T.). — Gibt beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  (v. AU., T.) oder mit wasserfreier Oxalsäure (LE BRAZIEC, Bl. [4] 17, 101) oder durch Einw. von konz. Ameisensäure (BAUER, A. ch. [9] 1, 384) 1-Phenyl-cyclohexen-(1).

2-Jod-1-phenyl-cyclohexanol-(1)  $C_{11}H_{15}OI = H_2C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CHI \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C(C_6H_5) \cdot OH$ . B. Durch Behandeln von 1-Phenyl-cyclohexen-(1) mit Jod und  $HgO$  in feuchtem alkoholfreiem

Äther (LE BRAZIDEC, *Bl.* [4] 17, 102). — Gelblicher Sirup. Ist nicht unersetzt destillierbar. — Bei Einw. von Alkalien entsteht anscheinend 1-Phenyl-cyclohexen-(1)-oxyd (LE B.). Bei der Einw. von AgNO<sub>3</sub> bilden sich 1-Phenyl-cyclohexanon-(2) und 1-Phenyl-cyclohexandiol-(1.2) vom Schmelzpunkt 95° (LE B., *C. r.* 159, 775; *Bl.* [4] 17, 103; vgl. BÖESEKEN, *B.* 56, 2411). Einw. von Dimethylbenzylamin: LE B.

5. **1-Phenyl-cyclohexanol-(3)** C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O = H<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CH(OH)·CH}_2 \\ \text{CH}_2 \text{—CH}_2 \end{matrix} \right> \text{CH·C}_6\text{H}_5$ .

B. Neben 1-Phenyl-cyclohexandiol-(3.5) bei der Reduktion von Phenylldihydrosorcin (Syst. No. 673) mit Natrium und Alkohol bei 110° (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 107, 608). — Nadeln (aus Petroläther). F: 81°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

6. **4-Oxy-1-cyclohexyl-benzol, p-Cyclohexyl-phenol, [4-Oxy-phenyl]-cyclohexan** C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O = H<sub>2</sub>C <  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \right> \text{CH·C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  (*S.* 583). Vgl. auch S. 83, Anm. 1. — B. Beim Erhitzen von Cyclohexyl-phenyl-äther mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° (KURSSANOW, *Ж.* 48, 1173; *C.* 1923 III, 1075). Durch Erhitzen von Cyclohexanol mit Phenol und etwas p-Toluolsulfonsäure (WUYTS, *C.* 1912 II, 1006). — F: 128° (W.), 131—133° (K.). Kp<sub>15</sub>: 155—158° (W.).

7. **1-Oxy-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin** C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> <  $\begin{matrix} \text{C(OH)(CH}_3\text{)·CH·CH}_3 \\ \text{CH}_2 \text{—CH}_2 \end{matrix} \right>$ . B. Durch Umsetzen von 1-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin mit Methylmagnesiumjodid in Äther (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* 51, 1600). — Krystalle. F: 64—66°. Kp<sub>15</sub>: 135—140° (geringe Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 160—180° 1.2-Dimethyl-3.4-dihydro-naphthalin.

8. **1-Oxy-2.3-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin** C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> <  $\begin{matrix} \text{CH(OH)·CH·CH}_3 \\ \text{CH}_2 \text{—CH·CH}_3 \end{matrix} \right>$ . B. Durch Reduktion von 1-Oxo-2.3-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin mit Natrium und Alkohol (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* 51, 1603). — Krystalle. F: 110—114°. Kp<sub>15</sub>: 148—152°. — Gibt beim Erhitzen über 200° 2.3-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin.

9. **1-[α-Oxy-propyl]-hydrinden** C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O =  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \text{—CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{—CH·C(CH}_3\text{H}_5\text{)·OH} \end{matrix}$ . B. Durch Hydrieren von 3-[α-Oxy-propyl]-inden in äther. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz (COURTOT, *A. ch.* [9] 5, 60). — Nadeln. F: 65—66°. Kp<sub>15</sub>: 151°. — Gibt beim Überleiten über Tonerde bei 250° 1-Propylden-hydrinden.

10. **1-[α-Oxy-isopropyl]-hydrinden** C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O =  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \text{—CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{—CH·C(CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$ . B. Durch Hydrieren von 3-[α-Oxy-isopropyl]-inden in äther. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz (COURTOT, *A. ch.* [9] 5, 61). — Kp<sub>15</sub>: 133—135°; Kp<sub>21</sub>: 145—147°. — Gibt beim Überleiten über Tonerde bei 250° 1-Isopropylden-hydrinden.

## 6. Oxy-Verbindungen C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O.

1. **[α-Oxy-β,β-dimethyl-δ-pentenyl]-benzol, ε-Oxy-δ,δ-dimethyl-ε-phenyl-α-amylen** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OH)·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH·CH<sub>2</sub>. B. Durch Reduktion von ω,ω-Dimethyl-ω-allyl-acetophenon mit Natrium und Alkohol (HALLER, BAUER, *C. r.* 158, 826). — Pfefferartig riechendes Öl. Kp<sub>15</sub>: 133—134°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 105—106°.

2. **Äthyl-allyl-p-tolyl-carbinol, δ-Oxy-δ-p-tolyl-α-hexylen** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(OH)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH·CH<sub>2</sub>. B. Durch Einw. von Allylmagnesiumbromid auf Äthyl-p-tolyl-keton in Äther (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, *Ж.* 41, 1327; *C.* 1910 I, 739). — Kp<sub>15</sub>: 133—135°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9664. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5209. — Gibt bei der Oxydation mit 4%iger KMnO<sub>4</sub>-Lösung γ,ε-Triox-γ-p-tolyl-hexan und β-Oxy-β-p-tolyl-n-valeriansäure (G.-T., *Ж.* 42, 1547; *C.* 1911 I, 1511). — CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>·CH·CH<sub>2</sub>)·O·MgBr + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O (?). Prismen (G.-T., *Ж.* 41, 1327).

3. **4-Oxy-1-isopropyl-4-γ-butenyl-benzol, Allyl-p-cumyl-carbinol** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CH·CH<sub>2</sub>. B. Aus Cuminol und Allylmagnesiumbromid (WOLKOW, *Ж.* 49, 260; *C.* 1923 III, 752). — Kp<sub>17,5</sub>: 140°; Kp<sub>25</sub>: 158°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9470. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5139. — Gibt bei der Oxydation mit 2%iger KMnO<sub>4</sub>-Lösung β-Oxy-β-p-cumyl-propionsäure neben einem oberhalb 115° schmelzenden Produkt.

4. **Methyl-allyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-carbinol,  $\delta$ -Oxy- $\delta$ -[3.4-dimethyl-phenyl]- $\alpha$ -amylen**  $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Aus 3.4-Dimethyl-acetophenon und Allylmagnesiumbromid in Äther (MAZUREWITSCH, *Ж.* 43, 975; *C.* 1911 II, 1921). — Riecht angenehm.  $Kp_{19,5}$ : 144—144,5°.  $D_{20}^{25}$ : 0,9726.  $n_D^{25}$ : 1,5275. Unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$   $\beta$ , $\delta$ , $\epsilon$ -Trioxy- $\beta$ -[3.4-dimethyl-phenyl]-pentan; in neutraler Lösung entsteht daneben  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[3.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure, in stark alkalischer Lösung 3.4-Dimethyl-benzoesäure (*M. Ж.* 46, 15, 21; *C.* 1914 I, 1999).

5. **Methyl-allyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-carbinol,  $\delta$ -Oxy- $\delta$ -[2.5-dimethyl-phenyl]- $\alpha$ -amylen**  $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Aus 2.5-Dimethyl-acetophenon und Allylmagnesiumbromid in Äther (MAZUREWITSCH, *Ж.* 43, 977; *C.* 1911 II, 1922). — Riecht angenehm.  $Kp_{23,5}$ : 138—139°.  $D_{20}^{25}$ : 0,9777.  $n_D^{25}$ : 1,5293. — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$   $\beta$ , $\delta$ , $\epsilon$ -Trioxy- $\beta$ -[2.5-dimethyl-phenyl]-pentan; in neutraler Lösung entsteht daneben  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[2.5-dimethyl-phenyl]-buttersäure, in stark alkalischer Lösung 2.5-Dimethyl-benzoesäure (*M.*, *Ж.* 46, 19; *C.* 1914 I, 1999). Gibt beim Behandeln mit  $HCl$  in Äther und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Pyridin auf 135—140°  $\delta$ -[2.5-Dimethyl-phenyl]- $\alpha$ , $\gamma$ -pentadien (*M.*, *Ж.* 46, 28).

6. **Methyl-allyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol,  $\delta$ -Oxy- $\delta$ -[2.4-dimethyl-phenyl]- $\alpha$ -amylen**  $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Aus 2.4-Dimethyl-acetophenon und Allylmagnesiumbromid in Äther (MAZUREWITSCH, *Ж.* 43, 976; *C.* 1911 II, 1922). — Riecht angenehm.  $Kp_{14,5}$ : 139—139,5°.  $D_{20}^{25}$ : 0,9768.  $n_D^{25}$ : 1,5288. Unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit verd.  $KMnO_4$ -Lösung  $\beta$ , $\delta$ , $\epsilon$ -Trioxy- $\beta$ -[2.4-dimethyl-phenyl]-pentan und  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[2.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure (*M.*, *Ж.* 46, 17; *C.* 1914 I, 1999). Gibt bei Einw. von  $HCl$  in Äther und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Pyridin bei 135—140°  $\delta$ -[2.4-Dimethyl-phenyl]- $\alpha$ , $\gamma$ -pentadien (*M.*, *Ж.* 46, 27).

7. **[4-Oxy-benzyl]-cyclohexan**  $C_{13}H_{18}O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$ .

[ $\alpha$ -Chlor-4-methoxy-benzyl]-cyclohexan  $C_{14}H_{19}OCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_6H_{11}$ . B. Durch Schütteln einer äther. Lösung von Cyclohexyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol mit konz. Salzsäure (SCHMIDLIN, v. ESCHER, *B.* 45, 898). — Krystalle.  $F$ : 104° (korr.). Schwer löslich in Petroläther, Ligroin und Alkohol, leichter in Äther und Benzol. — Gibt beim Kochen mit Wasser das Ausgangsmaterial zurück.

8. **1-Benzyl-cyclohexanol - (1)**  $C_{13}H_{18}O = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$  (*S.* 584). B. (Aus Cyclohexanon und Benzylmagnesiumchlorid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 188, 1322; *Bl.* [3] 33, 75; *A. ch.* [8] 10, 547; vgl. v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* 48, 1218). — Nadeln (aus Petroläther).  $F$ : 57,5—58,5° (v. Au., T.), 58—60° (FRIEDEMANN, Diss. [Heidelberg 1907], S. 22). — Gibt beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  auf 150—160° 1-Benzyl-cyclohexen-(1) (v. Au., T.).

9. **Cyclohexyl-phenyl-carbinol**  $C_{13}H_{18}O = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  (*S.* 584). Krystalle (aus Petroläther).  $F$ : 50—50,5° (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* 48, 1220).  $Kp_{17}$ : 162°. — Gibt beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  auf 150—160° oder mit  $P_2O_5$  auf 160° oder bei der Destillation mit wasserfreier Oxalsäure im  $CO_2$ -Strom unter 50 mm Druck 1-Benzyl-cyclohexen-(1).

10. **1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol - (3)**  $C_{13}H_{18}O = H_2C \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(C_6H_5) \cdot OH$  (*S.* 584) von WALLACH (*C.* 1905 II, 675) ist aus akt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (aus Pulegon) dargestellt worden (WALLACH, Priv.-Mitt.).

Inakt. 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(3). B. Aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 1088). — Aromatisch riechende Nadeln.  $F$ : 61°.  $Kp_{30}$ : 153° (geringe Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Cyclohexan. — Gibt beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(2 oder 3). — Das Phenylurethan schmilzt bei 143°.

11. **1-Methyl-4-phenyl-cyclohexanol - (4)**  $C_{13}H_{18}O = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(C_6H_5) \cdot OH$ .

3-Jod-1-methyl-4-phenyl-cyclohexanol - (4)  $C_{13}H_{17}OI = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CHI \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(C_6H_5) \cdot OH$ . B. Aus 1-Methyl-4-phenyl-cyclohexen-(3) in feuchtem Äther bei Einw. von Jod und  $HgO$  unter Kühlung (LE BRAZIDEC, *Bl.* [4] 17, 107). — Gelblicher Sirup. Ist nicht unzersetzt destillierbar. — Liefert mit  $AgNO_3$  1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanon-(4) und andere Produkte (LE B., *C. r.* 159, 775; *Bl.* [4] 17, 107).

12. **4.6-Dimethyl-1.2-benzo-cyclohepten-(1)-ol-(5)** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O =  
 $C_6H_4 \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3) \end{array} > CH \cdot OH$ . B. Bei der Reduktion von 4.6-Dimethyl-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5) mit Natrium und absol. Alkohol (THEILE, WEITZ, A. 377, 12). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124°. Löslich in 4 Tln. siedendem Alkohol. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure ein Acetat (F: 141°).

13. **1-[a-Oxy-isopropyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O =  
 $C_6H_4 \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \end{array} \cdot \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \cdot OH \\ CH_2 \cdot MgI \end{array}$ . B. Durch Umsetzen von dl-ac. Tetrahydro- $\alpha$ -naphthoesäure-äthylester mit CH<sub>3</sub>·MgI in Äther, Zersetzen mit Wasser und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit methylalkoholischer Kalilauge (KAY, MORTON, Soc. 105, 1575). — Zähes, campherartig riechendes Öl. Kp<sub>20</sub>: 166°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert beim Erhitzen mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> auf 220—230° 1-Isopropenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

## 7. Oxy-Verbindungen C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O.

1. **2-Oxy-1-methyl-3-[a-propyl-a-butenyl]-benzol,  $\delta$ -[2-Oxy-3-methyl-phenyl]- $\gamma$ -heptylen** C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O = HO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)·C:(CH·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Man bereitet durch Kochen von Dipropyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol mit Acetanhydrid und Natriumacetat das Acetat (s. unten) und verseift dieses mit 25%iger alkoh. Kalilauge (BERLITZER, M. 36, 198). — Kp<sub>11</sub>: 124—127°.

Acetat C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)·C:(CH·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. Angenehm riechendes Öl. Kp<sub>11</sub>: 138—142° (BERLITZER, M. 36, 197).

2. **4-Oxy-1-methyl-3-[a-propyl-a-butenyl]-benzol,  $\delta$ -[6-Oxy-3-methyl-phenyl]- $\gamma$ -heptylen** C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O = HO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)·C:(CH·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Man bereitet durch Kochen von Dipropyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol mit Acetanhydrid und Natriumacetat das Acetat (s. unten) und verseift dieses mit 25%iger alkoholischer Kalilauge (BERLITZER, M. 36, 205). — Kp<sub>11</sub>: 136—138°.

Acetat C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)·C:(CH·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. Eigenartig riechendes Öl. Kp<sub>12</sub>: 150—152° (BERLITZER, M. 36, 205).

3. **Propyl-allyl-p-tolyl-carbinol,  $\delta$ -Oxy- $\delta$ -p-tolyl-a-heptylen** C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(OH)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH·CH<sub>3</sub>. B. Aus Propyl-p-tolyl-keton und Allylmagnesiumbromid in Äther (GRISCHKWITSCH-TROCHIMOWSKI, ZK. 41, 1329; C. 1910 I, 739). — Ziemlich dickflüssiges, eigenartig riechendes Öl. Kp<sub>13</sub>: 138—139°. D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,9531. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5168. — Gibt bei der Oxydation mit 4%iger KMnO<sub>4</sub>-Lösung  $\alpha,\beta,\delta$ -Trioxy- $\delta$ -p-tolyl-heptan und  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -p-tolyl-capronsäure (G.-T., ZK. 42, 1549; C. 1911 I, 1511).

4. **Isopropyl-allyl-p-tolyl-carbinol,  $\delta$ -Oxy- $\epsilon$ -methyl- $\delta$ -p-tolyl-a-hexylen** C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(OH)(CH<sub>3</sub>)·CH·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Isopropyl-p-tolyl-keton und Allylmagnesiumbromid in Äther (GRISCHKWITSCH-TROCHIMOWSKI, ZK. 41, 1330; C. 1910 I, 739). — Aromatisch riechendes, dickflüssiges Öl. Kp<sub>21</sub>: 140—143°. D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,9542. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5138. — Gibt bei der Oxydation mit 4%iger wäßriger KMnO<sub>4</sub>-Lösung  $\gamma,\epsilon,\zeta$ -Trioxy- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -p-tolyl-hexan und  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -p-tolyl-isocapronsäure (G.-T., ZK. 42, 1550; C. 1911 I, 1511).

5. **1-Methyl-3-benzyl-cyclohexanol-(3)** C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O =  
 $H_2C \begin{array}{c} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. In geringer Menge bei der Einw. von Benzylmagnesiumbromid auf inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 7, 1089). — Zähes, nach Citronen riechende Flüssigkeit. Kp<sub>18</sub>: 165° (Zers.). D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,0032; D<sub>17</sub><sup>17</sup>: 0,9873. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,532. — Gibt bei der Einw. von ZnCl<sub>2</sub> 1-Methyl-3-benzyl-cyclohexen-(2 oder 3) oder 1-Methyl-3-benzyliden-cyclohexan oder ein Gemisch dieser Verbindungen.

## 8. Oxy-Verbindungen C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O.

1.  **$\delta$ -Oxy- $\beta,\zeta$ -dimethyl- $\delta$ -phenyl- $\beta$ (oder  $\alpha$ )-octylen** C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (S. 585). Linksdrehende Form. Kp<sub>9</sub>: 172° (RUPE, A. 402, 179; vgl. a. AUSTERWEIL, COCHIN, C. r. 150, 1694). — Beim Sättigen der äther. Lösung mit Chlorwasserstoff entsteht linksdrehendes  $\alpha,\delta$  (oder  $\beta,\delta$  oder  $\gamma,\delta$ )-Dichlor- $\beta,\zeta$ -dimethyl- $\delta$ -phenyl-octan (Hptw. Bd. V, S. 470) (KLAGES, SAUTTER, B. 39, 1940). Liefert beim Erhitzen mit Oxalsäure rechtsdrehendes 1-Methyl-4-isopropyl-3-phenyl-cyclohexen-(4) (?) (Hptw. Bd. V, S. 528; vgl. Ergw. Bd. V, S. 255) (KL., S.). Liefert durch Einw. von PBr<sub>3</sub> und Erhitzen des Reaktions-

gemisches mit Natrium in Alkohol oder mit Pyridin linksdrehendes  $\gamma,\eta$ -Dimethyl- $\alpha$ -phenyl- $\alpha,\zeta$  (oder  $\eta$ )-octadien und rechtsdrehendes 1-Methyl-4-isopropyl-3-phenyl-cyclohexen-(4)(?) (RUPPE, A. 402, 179).

2. **4-Methyl-1-isopropyl-1-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan, Menthylphenol vom Schmelzpunkt 89–90°**  $C_{16}H_{24}O = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot OH \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erhitzen von 1-Menthyl-phenyläther mit rauchender Salzsäure auf 170°, beim Kochen von Phenol mit „rohem“ oder „beständigem“ sek.-Menthylchlorid oder mit tert.-Menthylchlorid, sowie beim Kochen von Phenol mit p-Menthen-(3) in Gegenwart von „rohem“ sek.-Menthylchlorid entsteht als Hauptprodukt ein inakt. Menthylphenol vom Schmelzpunkt 89–90°, das über das Phenylurethan vom Schmelzpunkt 141° isoliert wird; daneben entstehen in wechselnder Menge nicht näher charakterisierte inaktive flüssige Menthylphenole, deren Phenylurethane bei 115–116°, bei 136° und bei 172–174° schmelzen (KURSSANOW, Ж. 48, 1156; C. 1923 III, 1074; vgl. Ж. 46, 838; C. 1915 I, 893). — Fadenförmige Krystalle (aus Petroläther). F: 89–90°.  $Kp_{11,5}$ : 189–190°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° tert.-Menthylchlorid und lagert sich zum Teil in die isomeren Menthylphenole um, deren Phenylurethane bei 136° und 170–173° schmelzen (K., Ж. 48, 1160).

Phenyläther des Menthylphenols vom Schmelzpunkt 89–90°  $C_{22}H_{28}O = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} < C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes von Menthylphenol (vom Schmelzpunkt 89–90°) mit Jodbenzol und Kupferpulver auf 170–180° (KURSSANOW, Ж. 48, 1169; C. 1923 III, 1074). —  $Kp_{10}$ : 223–225°.  $D_4^{20}$ : 1,0224. — Gibt beim Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid auf 230–250° Menthylphenol, Phenol, Toluol und eine Fraktion vom  $Kp_{10}$ : 130–170°, die bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,09) Terephthalsäure liefert.

3. **1-Methyl-4-isopropyl-3-phenyl-cyclohexanol-(3)**  $C_{16}H_{24}O = (CH_3)_2CH \cdot HC < \begin{smallmatrix} C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$ .

a) Links-drehende Form. B. Durch Umsetzen von 1-Menthon mit  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (MURAT, C. 1911 II, 1449). — Flüssigkeit von menthol- und campherartigem Geruch.  $Kp_{20}$ : 175°.  $D_4^{20}$ : 0,9962;  $D_4^{20}$ : 0,9843.  $n_D^{20}$ : 1,527.  $[\alpha]_D^{20}$ : –16,32°. — Gibt bei der Wasserabspaltung durch Behandeln mit Oxalsäure,  $ZnCl_2$  oder Chinolin oder beim Leiten über  $Al_2O_3$  bei 300° rechtsdrehendes 1-Methyl-4-isopropyl-3-phenyl-cyclohexen-(2 oder 3). Bildet kein Phenylurethan. Geschwindigkeit der Veresterung: M.

b) Inaktive Form. B. Aus inakt. p-Menthanon-(3) (aus  $\alpha$ -Thymomenthol, S. 29) und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (MURAT, C. 1911 II, 1449). — Nach Menthol und Campher riechende Flüssigkeit.  $Kp_{18}$ : 170°.  $D_4^{20}$ : 0,9950.  $n_D^{20}$ : 1,526. — Bildet kein Phenylurethan. Gibt bei der Wasserabspaltung inakt. 1-Methyl-4-isopropyl-3-phenyl-cyclohexen-(2 oder 3).

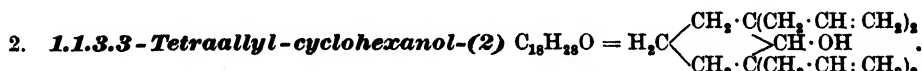
## 9. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{26}O$ .

1.  **$\delta$ -Oxy- $\beta,\zeta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$  (oder  $\alpha$ )-nonylen**  $C_{17}H_{26}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  oder  $CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. In ca. 20%iger Ausbeute durch Umsetzen von Citronellal mit Benzylmagnesiumchlorid (RUPPE, A. 402, 182). — Dickflüssiges Öl.  $Kp_9$ : 178–179°. — Gibt beim Erwärmen mit  $PBr_3$  auf 100° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Natrium in Alkohol  $\delta,\delta$ -Dimethyl- $\alpha$ -phenyl-x,y-nonadien (Ergw. Bd. V, S. 256).

2. **1-Methyl-4-isopropyl-2-benzyl-cyclohexanol-(3), 2-Benzyl-p-menthanol-(3)**  $C_{17}H_{26}O = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot OH \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$  (vgl. S. 585). Links-drehende Form. B. Durch Reduktion von 2-Benzal-menthon ( $[\alpha]_D^{20}$ : –116°48' in Benzol) oder akt. Hydrochlorbenzalmenthon mit Natrium in feuchtem Äther (BOEDTKER, Bl. [4] 17, 365). — Gelbe Flüssigkeit.  $Kp_{24}$ : 203–205°.  $D_4^{20}$ : 0,9819.  $n_D^{20}$ : 1,5257.  $[\alpha]_D^{20}$ : –43°19' (in Benzol).

## 10. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{28}O$ .

1.  **$\delta$ -Oxy- $\beta,\zeta$ -dimethyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$  (oder  $\alpha$ )-decylen**  $C_{18}H_{28}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  oder  $CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Umsetzen von Citronellal mit  $\beta$ -Phenäthylmagnesiumbromid in Äther (RUPPE, A. 402, 185). — Dickes Öl.  $Kp_9$ : 188–189°. — Gibt beim Erhitzen mit  $PBr_3$  auf 100° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Natrium in Alkohol  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha$ -phenyl-x,y-decadien (Ergw. Bd. V, S. 256).



B. Durch Reduktion von 1.1.3.3-Tetraallyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und Alkohol (HALLER, *C. r.* 156, 1202). — Acroleinähnlich riechende Flüssigkeit.  $K_{P_{15}}$ : 171—173° (H.);  $K_{P_{14}}$ : 184—185° (korr.) (CORNUBERT, *C. r.* 159, 76).  $D^{17}$ : 0,9523 (H.).  $n_D^{20}$ : 1,4975 (H.). — Bildet kein Phenylurethan (H.; C.).

## 11. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{30}O$ .

1. **2-Methyl-1.1.5.5-tetraallyl-cyclohexanol-(6)**  $C_{18}H_{30}O = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot C(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_2 \\ > \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot C(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_2 \end{array}$ . Linksdrehende Form. B. Durch Reduktion von rechtsdrehendem 2-Methyl-1.1.5.5-tetraallyl-cyclohexanon-(6) mit Natrium und Alkohol (HALLER, *C. r.* 156, 1204). — Acroleinähnlich riechende Flüssigkeit.  $K_{P_{15}}$ : 187—189° (H.);  $K_{P_{11}}$ : 192—193° (korr.) (CORNUBERT, *C. r.* 159, 76).  $D^{17}$ : 0,9613 (H.).  $n_D^{20}$ : 1,5054 (H.).  $[\alpha]_D$ : —9° 52' (H.). — Bildet kein Phenylurethan (H.; C.).

2. **5-Methyl-1.1.3.3-tetraallyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{18}H_{30}O = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot C(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_2 \\ > \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot C(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_2 \end{array}$ . B. Durch Reduktion von 5-Methyl-1.1.3.3-tetraallyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und Alkohol (CORNUBERT, *C. r.* 159, 76). — Wenig angenehm riechende Flüssigkeit.  $K_{P_{17}}$ : 173—174° (korr.). — Bildet kein Phenylurethan.

## 6. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$ .

1. **4-Oxy-1-acetylenyl-benzol, p-Acetylenyl-phenol, p-Oxy-phenyl-acetylen**  $C_8H_6O = CH:C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

Methyläther, p-Methoxy-phenylacetylen  $C_9H_8O = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C:CH$  (*S.* 587). B. Durch Kochen von  $\beta$ -Brom-4-methoxy-styrol mit alkoh. Kalilauge (MANCHOT, *A.* 387, 283). — Nadeln. F: 26—27°.  $K_{P_{15}}$ : 96—98°;  $K_{P_{11}}$ : 87—91°. —  $CuC_8H_6O$ . B. Aus p-Methoxy-phenylacetylen und CuCl in wässrig-alkoholischem Ammoniak in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Verpufft beim Erhitzen nicht. Liefert in alkoholischem Ammoniak mit Sauerstoff Bis-[4-methoxy-phenyl]-diacetylen. —  $C_8H_6O + CuCl$ . B. Durch Auflösen von Kupferchlorür in unterkühltem p-Methoxy-phenylacetylen bei gewöhnlicher Temperatur. Nadeln, die sich bei Berührung mit Wasser oder Alkohol gelb färben.

## 2. Oxy-Verbindungen $C_9H_8O$ .

1. **1<sup>o</sup>-Oxy-1-a-propinyl-benzol, Phenylacetylenyl-carbinol,  $\gamma$ -Phenyl-propargylalkohol**  $C_9H_8O = C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S.* 588).  $K_{P_{14}}$ : 136—137° (MOUREU, ANDRÉ, *C. r.* 157, 896; *A. ch.* [9] 1, 119). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1138,1 kcal/Mol.

Methyläther  $C_{10}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Umsetzen von Phenylacetylenmagnesiumbromid mit Chlormethyl- bzw. Brommethyläther (JOZITSCH, ORELKIN, *Ж.* 42, 373, 1081). —  $K_P$ : 226°;  $K_{P_{10}}$ : 115°.  $D_4^{20}$ : 1,0169;  $D_4^{25}$ : 1,0016.  $n_D^{20}$ : 1,5502.

Propyläther  $C_{12}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Umsetzen von Phenylacetylenmagnesiumbromid mit Chlormethyl-propyl-äther (JOZITSCH, ORELKIN, *Ж.* 42, 373). —  $K_{P_{17}}$ : 140° (J., O.), 137° (J., O., *Ж.* 42, 1081).  $D_4^{20}$ : 0,9826;  $D_4^{25}$ : 0,9668.  $n_D^{20}$ : 1,5326.

2. **4-Oxy-1-methyl-3-acetylenyl-benzol**  $C_9H_8O = CH:C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ .

Methyläther, 4-Methoxy-1-methyl-3-acetylenyl-benzol  $C_{10}H_{10}O = CH:C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von 3<sup>1</sup>.3<sup>2</sup>-Dichlor-4-methoxy-1-methyl-3-vinyl-benzol<sup>1)</sup> mit Natrium und Äther im Rohr auf 90—95° (KUNCKELL, *C.* 1913 I, 1768). — Gelbliche, ätherisch riechende Flüssigkeit.  $K_{P_{15}}$ : 110—120°.  $D^{17}$ : 1,011.

4-Methoxy-1-methyl-3-chloracetylenyl-benzol  $C_{10}H_9OCl = ClC:C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von 3<sup>1</sup>.3<sup>2</sup>-Dichlor-4-methoxy-1-methyl-3-vinyl-benzol<sup>1)</sup> mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 180° (KUNCKELL, *C.* 1913 I, 1768). — Gelbliche Flüssigkeit von süßlichem Geruch.  $K_{P_{15}}$ : 145—150°.  $D^{18}$ : 1,166.

<sup>1)</sup> Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. *S.* 285.

3. **1-Oxy-inden**  $C_9H_8O = \begin{array}{c} CH_2-CH \\ | \\ C_6H_4-C \cdot OH \end{array}$  ist demotrop mit  $\alpha$ -Hydrindon, Syst. No. 644.

**2-Nitro-1-methoxy-inden**  $C_{10}H_8O_3N = \begin{array}{c} CH_2-C \cdot NO_2 \\ | \\ C_6H_4-C \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Durch Einw. von wenig Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol auf 2-Nitro-1-acetoxy-inden (THIELE, WERTZ, A. 377, 18). — Hellgelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 83°.

**2-Nitro-1-acetoxy-inden**  $C_{11}H_8O_4N = \begin{array}{c} CH_2-C \cdot NO_2 \\ | \\ C_6H_4-C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus 2-Nitro-hydrindon-(1) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (THIELE, WERTZ, A. 377, 17). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). Färbt sich bei 108—109° dunkel, zersetzt sich oberhalb 120°. Unlöslich in kalter Natronlauge, löslich in heißer Natronlauge unter Dunkelfärbung. — Gibt mit Brom in Eisessig 1.2-Dibrom-2-nitro-1-acetoxy-hydrinden (Syst. No 644).

4. **3-Oxy-inden**  $C_9H_8O = \begin{array}{c} CH=CH \\ | \\ C_6H_4-CH \cdot OH \end{array}$ . B. Durch Oxydation von Indenyl-(3)-magnesiumbromid (GRIGNARD, COURTOT, C. r. 152, 272; COURTOT, A. ch. [9] 4, 77). — Gelbliche Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 57—58° (G., C.; C.). Kp<sub>10</sub>: 113—115° (teilweise Zersetzung) (C.).

### 3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{10}O$ .

1.  **$\beta$ -Oxy-1- $\alpha$ -butinyl-benzol,  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -butin**  $C_{10}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

$\delta,\delta,\delta$ -Trichlor- $\gamma$ -oxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -butin  $C_{10}H_7OCl_3 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$  (S. 588). B. Durch Umsetzen von Phenylacetylenmagnesiumbromid mit Chloral in Äther (JOZITSCH, Z. 34, 241). — Kp<sub>6</sub>: 165—166°. D<sub>6</sub>: 1,3833. D<sub>4</sub>: 1,3639.

2.  **$\alpha,\alpha$ -Divinyl-phenol**  $C_{10}H_{10}O = (CH_2 : CH)_2C_6H_5 \cdot OH$ .

$\alpha,\alpha$ -Dichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[ $\alpha,\beta$ -dichlor-vinyl]-anisol  $C_{11}H_8OCl_4 = (CHCl : CCl)_2C_6HCl_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Bis-chloracetyl-anisol mit PCl<sub>5</sub> über freier Flamme (KUNCKELL, C. 1913 I, 1768). — Gelbe, angenehm riechende Flüssigkeit. D<sub>15</sub>: 1,570.

3. **3-Oxy-3-methyl-inden**  $C_{10}H_{10}O = \begin{array}{c} CH=CH \\ | \\ C_6H_4-C(CH_3) \cdot OH \end{array}$

**1.2-Dibrom-3-oxy-3-methyl-inden**  $C_{10}H_8OBr_2 = \begin{array}{c} CBr=CBr \\ | \\ C_6H_4-C(CH_3) \cdot OH \end{array}$ . B. Bei der Umsetzung von Dibromindon mit Methylmagnesiumbromid in Äther (SIMONIS, KIRSCHTEN, B. 45, 568). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 126,5°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, Mineralsäuren und Alkalien. Liefert mit Brom 2.2.3.3-Tetrabrom-1-oxy-1-methyl-hydrinden.

**1.2-Dibrom-3-acetoxy-3-methyl-inden**  $C_{12}H_{10}O_2Br_2 = \begin{array}{c} CBr=CBr \\ | \\ C_6H_4-C(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$

B. Beim Kochen von 1.2-Dibrom-3-oxy-3-methyl-inden mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SIMONIS, KIRSCHTEN, B. 45, 571). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82°.

**1-Brom-2-jod-3-oxy-3-methyl-inden**  $C_{10}H_8OBrI = \begin{array}{c} CBr=CI \\ | \\ C_6H_4-C(CH_3) \cdot OH \end{array}$

B. Durch Umsetzen von 1-Brom-2-jod-inden-(1)-on-(3) mit Methylmagnesiumjodid in Äther (SIMONIS, KIRSCHTEN, B. 45, 577). — Blättchen (aus Alkohol). F: 137°. Ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure hellgrün.

4. **3-Oxymethyl-inden, „Benzofulvanol“**  $C_{10}H_{10}O = \begin{array}{c} CH=CH \\ | \\ C_6H_4-CH \cdot CH_2 \cdot OH \end{array}$

B. Durch Umsetzen von Indenyl-(3)-magnesiumbromid mit Polyoxymethylen in siedendem Äther (GRIGNARD, COURTOT, C. r. 160, 501; C., A. ch. [9] 4, 95). — Nach Rosen riechende Flüssigkeit. Kp<sub>10</sub>: 134—135°. — Wird beim Aufbewahren zähflüssig und dunkelgelb. Verharzt beim Behandeln mit ZnCl<sub>2</sub>, KHSO<sub>4</sub>, Schwefelsäure usw. Gibt beim Leiten über Tonerde bei 250° in einer CO<sub>2</sub>- oder Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck Benzofulven (G., C.; C., A. ch. [9] 4, 202). Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von Platinschwarz in Äther 1-Oxymethyl-hydrinden (C., A. ch. [9] 5, 58).



4. Oxy-Verbindungen C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O.

1. *γ-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-α-butin, Dimethyl-[phenylacetylenyl]-carbinol* C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)·C:C·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (S. 590). F: 53,5–54° (SALKIND, *Ж.* 47, 2046; C. 1916 II, 384). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium *β*-Methyl-*δ*-phenyl-*β*-oxy-butan. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rötlichbraune Färbung (S., *Ж.* 46, 898; C. 1915 I, 933; *Ж.* 47, 2046).



1.2-Dibrom-3-oxy-3-äthyl-inden C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>OBr<sub>2</sub> =  $\begin{array}{c} CBr=CBr \\ | \\ C_6H_4-C(C_2H_5) \cdot OH \end{array}$  B. Aus Dibromindon und Äthylmagnesiumbromid in Äther (SIMONIS, KIRSCHTEN, *B.* 45, 578). — Rhombische Prismen (aus Ligroin). F: 77–78°.

1.2-Dibrom-3-acetoxy-3-äthyl-inden C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> =  $\begin{array}{c} CBr=CBr \\ | \\ C_6H_4-C(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$  Prismen. F: 91° (SIMONIS, KIRSCHTEN, *B.* 45, 578). Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

3. *3-[α-Oxy-äthyl]-inden* C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O =  $\begin{array}{c} CH=CH \\ | \\ C_6H_4-CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \end{array}$  B. Aus Acetaldehyd und Indenyl-(3)-magnesiumbromid in Äther unterhalb 15° (COURTOT, *A. ch.* [9] 4, 97). — Krystalle (aus Ligroin). F: 59°. Kp<sub>12</sub>: 133–134°; Kp<sub>10</sub>: 145–146°. — Liefert beim Überleiten über Tonerde bei 250° in einer Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck *ω*-Methyl-benzofulven (C., *A. ch.* [9] 4, 204). Gibt beim Hydrieren in Äther in Gegenwart von Platinschwarz 1-[α-Oxy-äthyl]-hydrinden (C., *A. ch.* [9] 5, 59).

Formiat C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> =  $\begin{array}{c} CH=CH \\ | \\ C_6H_4-CH \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CHO \end{array}$  B. Durch Erwärmen von 3-[α-Oxy-äthyl]-inden mit Ameisensäure auf dem Wasserbad (COURTOT, *A. ch.* [9] 4, 99). — Eigenartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>12</sub>: 142–143°.

4. *3-Oxy-2.3-dimethyl-inden* C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O =  $\begin{array}{c} CH=C \cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_4-C(CH_3) \cdot OH \end{array}$  B. Aus 2-Methylinden-(1)-on-(3) und Methylmagnesiumjodid in Äther (STOERMER, LAAGE, *B.* 50, 986). — Tafeln. F: 82–82,5°. Kp<sub>9</sub>: 117°. — Färbt konz. Schwefelsäure erst braunviolett, dann bordeauxrot. Gibt beim Hydrieren in Äther in Gegenwart von Platin 1-Oxy-1.2-dimethylhydrinden.

5. Oxy-Verbindungen C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O.

1. *1<sup>β</sup>-Oxy-1-α-hexinyl-benzol, γ-Oxy-α-phenyl-α-hexin* C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C:C·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>.

*δ,δ,ε-Trichlor-γ-oxy-α-phenyl-α-hexin* C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>OCl<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C:C·CH(OH)·CCl<sub>2</sub>·CHCl·CH<sub>3</sub>. B. Durch Umsetzen von Phenylacetylenmagnesiumbromid mit *α,α,β*-Trichlor-butyraldehyd (JOZITSCH, *Ж.* 34, 242). — Kp<sub>6</sub>: 187–189°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,3405; D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 1,3228.

2. *2-Oxy-1.3-diallyl-benzol, 2.6-Diallyl-phenol* C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O = (CH<sub>2</sub>:CH·CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·OH. B. Neben 2-Oxy-3.5-diallyl-benzaldehyd beim Erhitzen von 2-Allyloxy-3-allyl-benzaldehyd auf ca. 200° (CLAISEN, EISELE, *A.* 401, 102). Beim Erhitzen von 2-Allyloxy-3-allyl-benzoesäure bis auf 180°, zuletzt auf 260°, neben 2-Oxy-3.5-diallyl-benzoesäure (CL., E., *A.* 401, 77). Beim Kochen von 4-Oxy-3.5-diallyl-benzoesäure mit Dimethylanilin (CL., *A.* 418, 92). Beim Kochen von 2-Allyloxy-1-allyl-benzol in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre oder besser in Dimethylanilin (CL., *A.* 418, 91). — Nach Nelken und Thymol riechendes Öl. Kp<sub>770</sub>: 256–257°; Kp<sub>11</sub>: 130°; Kp<sub>11</sub>: 122° (CL., *A.* 418, 91). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9920 (CL.). — Gibt bei der Hydrierung in Alkohol in Gegenwart von Palladium 2.6-Dipropyl-phenol (CL., *A.* 418, 92). Gibt mit Amylnitrit und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung 4-Nitroso-2.6-diallyl-phenol (Syst. No. 673) (CL., *A.* 418, 102). — Gibt mit FeCl<sub>3</sub> in Alkohol eine schwach bräunliche Färbung (CL., *A.* 401, 104). — Das Phenylurethan schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 141–142° (CL., *A.* 418, 91).

2-Allyloxy-1.3-diallyl-benzol C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O = (CH<sub>2</sub>:CH·CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH:CH<sub>2</sub>. B. Durch Erhitzen von 2.6-Diallyl-phenol mit Älylbromid und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in absol. Alkohol (CLAISEN, *A.* 418, 95). — Schwach riechendes Öl. Kp: 132,5–134°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9548. — Gibt beim Erhitzen in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre oder besser in Diäthylanilin 2.4.6-Triallyl-phenol.

3. **4-Oxy-1,3-diallyl-benzol, 2,4-Diallyl-phenol**  $C_{12}H_{14}O = (CH_2:CH \cdot CH_2)_2C_6H_3 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von 2-Oxy-3,5-diallyl-benzoesäure in Dimethylanilin (CLAISEN, A. 418, 93). — Schwach nach Nelken riechendes Öl.  $Kp_{160}$ : 266—268°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 88—88,5°.

4. **3-[ $\alpha$ -Oxy-propyl]-inden**  $C_{12}H_{14}O = \begin{array}{c} CH=CH \\ | \\ C_6H_4-CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Durch Umsetzen von Indenyl-(3)-magnesiumbromid mit Propionaldehyd in Äther (COURTOT, A. ch. [9] 4, 100). —  $Kp_{15}$ : 147—148°;  $Kp_{19}$ : 152—153°. — Gibt in Wasserstoff-Atmosphäre beim Überleiten über Tonerde bei 250° unter vermindertem Druck  $\omega$ -Äthyl-benzofulven (C., A. ch. [9] 4, 205). Liefert beim Hydrieren in Äther in Gegenwart von Platinschwarz 1-[ $\alpha$ -Oxy-propyl]-hydrinden (C., A. ch. [9] 5, 60).

5. **1-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-inden**  $C_{12}H_{14}O = \begin{array}{c} CH_3-CH \\ | \\ C_6H_4-\dot{C} \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \end{array}$ . B. Aus 3-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-inden durch Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge (COURTOT, C. r. 160, 523; A. ch. [9] 4, 127) oder durch Sättigen der äther. Lösung bei 0° mit Chlorwasserstoff und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Pyridin (C., A. ch. [9] 4, 114). — Krystalle. F: 82°. Dichte und Brechungsindex der Lösungen in Benzol: C. — Gibt beim Behandeln mit 6%iger  $KMnO_4$ -Lösung bei 0° Homophthalsäure (C., A. ch. [9] 4, 125). Liefert mit Benzaldehyd in Methanol in Gegenwart von Natriumalkoholat 1-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-3-benzal-inden (C., A. ch. [9] 4, 126).

6. **3-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-inden**  $C_{12}H_{14}O = \begin{array}{c} CH=CH \\ | \\ C_6H_4-CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \end{array}$ . B. Durch Umsetzen von Indenyl-(3)-magnesiumbromid mit Aceton in Äther (COURTOT, A. ch. [9] 4, 110). —  $Kp_8$ : 124—126°;  $Kp_{16}$ : 136—138°.  $D_4^{20}$ : 1,0462.  $n_D^{20}$ : 1,5634 (C., A. ch. [9] 4, 117). Dichte und Brechungsindex der Lösungen in Benzol: C. — Gibt bei der Oxydation mit 6%iger  $KMnO_4$ -Lösung bei 0° das Lacton der  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[o-carboxy-phenyl]-isovaleriansäure (Syst. No. 2619) (C., A. ch. [9] 4, 119). Gibt beim Hydrieren in Äther in Gegenwart von Platinschwarz 1-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-hydrinden (C., A. ch. [9] 5, 61). Beim Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge oder beim Sättigen der äther. Lösung mit Chlorwasserstoff und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Pyridin entsteht 1-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-inden (C., C. r. 160, 523; A. ch. [9] 4, 114, 127). Liefert beim Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Pyridin  $\omega$ , $\omega$ -Dimethyl-benzofulven (C., A. ch. [9] 4, 210). Bildet weder ein Phenyl- noch ein Naphthylurethan. Gibt mit Benzaldehyd in Methanol in Gegenwart von Natriumalkoholat 1-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-3-benzal-inden (C., A. ch. [9] 4, 126).

## 6. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{16}O$ .

1. **3-Oxy-1-methyl-2,4(?)-diallyl-benzol, 3-Methyl-2,6(?)-diallyl-phenol**  $C_{13}H_{16}O = (CH_2:CH \cdot CH_2)_2C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Man behandelt 3-Methyl-2 (oder 6)-allyl-phenol mit Allylbromid und  $K_2CO_3$  und erhitzt das Reaktionsprodukt auf 230—270° (CLAISEN, EISLEB, A. 401, 58). — Schwach phenolartig riechendes Öl.  $Kp_{115}$ : 140°;  $Kp$ : 272—274°.

2. **1-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-3,4-dihydro-naphthalin**  $C_{13}H_{16}O = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot C=CH \cdot \\ | \\ C(CH_3)_2 \cdot OH \end{array}$ . B. Durch Umsetzen von 3,4-Dihydro-naphthoesäure-(1)-äthylester mit  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther, Zersetzen mit verd. Salzsäure und Kochen des Reaktionsproduktes mit methylalkoholischer Kalilauge (KAY, MORTON, Soc. 105, 1578). — Naphthalinartig riechende Blättchen (aus Ligroin). F: 101—102°.  $Kp_{13}$ : 180° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Alkohol, Methanol, Aceton, Essigester. Liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit  $K_2S_2O_8$  auf 225° 1-Isopropenyl-3,4-dihydro-naphthalin. — Die Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch konz. Schwefelsäure olivgrün gefärbt.

## 7. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{18}O$ .

1. **1 $\alpha$ -Oxy-1- $\beta$ -octinyl-benzol,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -octin, Phenyl- $\alpha$ -heptinyl-cardinol**  $C_{14}H_{18}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C: C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  (S. 591). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1901,4 kcal/Mol (MOUREU, ANDRÉ, C. r. 157, 896; A. ch. [9] 1, 120).

2. **1,3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexen-(3)-ol-(5)**  $C_{14}H_{18}O = \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \cdot CH \\ | \\ H_2C-CH(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot C(OH) \cdot C_6H_5 \end{array}$  (S. 591). Krystalle (aus Benzin). F: 110—111° (v. AUWERS, TREPFMANN, B. 48, 1223). Ist leicht flüchtig. — Gibt beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln 1,3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexadien-(3,5).

3. **3-[ $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-propyl]-inden**  $C_{14}H_{18}O = \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{OH} \end{array}$  B. Durch

Umsetzen von Indenyl-(3)-magnesiumbromid mit Diäthylketon in äther. Lösung (COURTOT, A. ch. [9] 4, 128). — Schwach grünlichgelbe Flüssigkeit.  $Kp_{14}$ : 154—156°. — Gibt bei der Destillation unter 30—40 mm Druck oder beim Erhitzen mit dem gleichen Gewicht wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbad  $\omega$ - $\omega$ -Diäthyl-benzofulven (C., A. ch. [9] 4, 212). Hydrierung: C., A. ch. [9] 5, 62.

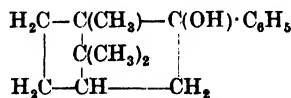
8.  **$\varepsilon$ -Oxy- $\varepsilon$ -äthyl- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -heptadien**  $C_{15}H_{20}O = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{OH}$ . B. Durch Umsetzen von Cinnamalessigsäure-methylester mit  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$  in Äther bei —10° (REYNOLDS, Am. 48, 210). — Hellgelbe Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 169°. — Ist beständig gegen Acetanhydrid und gegen Oxalsäure.

### 9. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{22}O$ .

1.  **$\delta$ -Oxy- $\beta$ - $\zeta$ -dimethyl- $\delta$ -phenyl- $\alpha$ - $\zeta$  (und  $\beta$ - $\zeta$ )-octadien,  $\alpha$ -Phenyl-geraniol**  $C_{16}H_{22}O = \text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{OH}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{OH}$  (S. 591).  $Kp_{22}$ : 135—138° (AUSTERWEIL, COCHIN, C. r. 151, 441).

2.  **$\varepsilon$ -Oxy- $\delta$ -methyl- $\varepsilon$ -äthyl- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -heptadien**  $C_{16}H_{22}O = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{OH}$ . B. Durch Umsetzen von  $\alpha$ -Cinnamal-propionsäure-methylester mit überschüssigem  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$  (REIMER, REYNOLDS, Am. 48, 222). — Citronengelbes Öl.  $Kp_{20}$ : 200°.

3. **1.7.7-Trimethyl-2-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-Phenyl-camphanol-(2), 2-Phenylborneol**  $C_{16}H_{22}O$ , s. nebenstehende Formel. Linksdrehende Form (S. 592). B. Aus d-Campher und Phenylmagnesiumbromid (BREDT, J. pr. [2] 98, 101). — F: 40—41° (HEINEMANN, Diss. [Aachen 1920], S. 28).  $Kp_{2-2,5}$ : 119,5—120,5° (B.).  $D_4^{25}$ : 1,0354;  $n_D^{25}$ : 1,5407 (H.).  $[\alpha]_D^{25}$ : —50,3° (in Benzol; c = 9,6) (B.). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen  $C_{16}H_{30}$  ( $Kp_{2,8}$ : 102—103°;  $[\alpha]_D^{25}$ : —67°), das mit HCl in Ligroin das Chlorid  $C_{16}H_{31}Cl$  (s. unten), mit Eisessig und Schwefelsäure das Acetat des 2-Phenylcamphanols-(6) bildet, wobei der Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{30}$  (s. unten) übrig bleibt (H.).

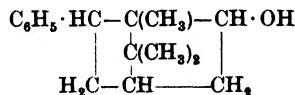


Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{30}$  („Phenylbornylen“). B. Bleibt zurück, wenn man das Gemisch von Kohlenwasserstoffen  $C_{16}H_{30}$  (s. oben) mit Eisessig und Schwefelsäure bei 60° behandelt (HEINEMANN, Diss. [Aachen 1920], S. 35; vgl. BREDT, J. pr. [2] 98, 102). —  $Kp_{15}$ : 140—140,5°.  $D_4^{15}$ : 0,9869.  $n_D^{15}$ : 1,5408. — Wird durch  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lösung nicht angegriffen, in essigsaurer Lösung bildet sich eine Säure vom Schmelzpunkt 110—112°.

Chlorid  $C_{16}H_{31}Cl$ . B. Aus dem Gemisch von Kohlenwasserstoffen  $C_{16}H_{30}$  (s. oben) beim Behandeln mit HCl in Ligroin-Lösung (BREDT, HEINEMANN, S. 30). — Krystalle (aus Pentan). F: 76° (H.). — Liefert bei der trocknen Destillation oder beim Erwärmen mit Kalkmilch flüssige Kohlenwasserstoffe; mit Chinolin entsteht bei 60° ein Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{30}$  vom Schmelzpunkt 31—32° (s. unten) (H.).

Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{30}$ . B. Aus dem Chlorid  $C_{16}H_{31}Cl$  vom Schmelzpunkt 76° (s. o.) beim Behandeln mit Chinolin bei 60° (HEINEMANN, S. 32). — Krystalle (aus Methanol). F: 31—32°.  $Kp_{22}$ : 152—153°.  $D_4^{25}$ : 0,9677.  $n_D^{25}$ : 1,5340.

4. **1.7.7-Trimethyl-2-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6), 2-Phenyl-camphanol-(6)**  $C_{16}H_{22}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Verseifung des Acetats (BREDT, J. pr. [2] 98, 102). Entsteht anscheinend bei der Reduktion von 2-Phenylcamphanon-(6) mit Natrium und Alkohol (B.). — F: 112—114° (HEINEMANN, Diss. [Aachen 1920], S. 38). Ist optisch inaktiv (B.; H.). — Gibt beim Erwärmen mit  $\text{ZnCl}_2$  einen flüssigen Kohlenwasserstoff (H.). Wird durch Chromschwefelsäure zu 2-Phenylcamphanon-(6) (Syst. No. 648) oxydiert.



Acetat  $C_{18}H_{24}O_2 = C_{16}H_{21}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . B. Bei der Einw. von Eisessig und Schwefelsäure auf das Gemisch von Kohlenwasserstoffen  $C_{16}H_{30}$  [s. oben bei 2-Phenylcamphanol-(2)] oder besser auf den Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{30}$  vom Schmelzpunkt 31—32° (s. oben) (HEINEMANN, Diss. [Aachen 1920], S. 34, 36). — F: 87°. Gibt bei der Destillation unter Atmosphärendruck einen Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{30}$  vom Schmelzpunkt 34—35°.

Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{30}$ . B. Bei der Destillation des vorstehenden Acetats (HEINEMANN, S. 37). — Krystalle (aus Methanol). F: 34—35°;  $Kp_{13}$ : 140—144° (H.).  $D_4^{25}$ : 0,974 (BREDT, J. pr. [2] 98, 102). — Gibt mit Eisessig und Schwefelsäure das vorstehende Acetat zurück (H.).

**10. 1,2-Dimethyl-5-isopropenyl-3-benzyl-cyclohexanol-(1)**  $C_{18}H_{26}O = CH_3 \cdot HC \langle CH(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \rangle CH \cdot C(CH_3) : CH_2$ . B. Durch Umsetzen von 1-Methyl-4-isopropenyl-2-benzyl-cyclohexanon-(6) mit Methylmagnesiumjodid in Äther (RUFFE, TOMI, B. 47, 3075). — Dickes Öl.  $Kp_{10}$ : 188—190°. — Gibt beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  im Wasserstoffstrom auf 200—210° 2-Methyl-5-isopropenyl-3-benzyl-1-methylen-cyclohexan.

**11.  $\alpha$ -Oxy- $\beta,\zeta,\chi$ -trimethyl- $\alpha$ -phenyl- $\alpha,\zeta$  (oder  $\beta,\zeta$ )-decadien**  $C_{19}H_{28}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3) : CH_2$  oder  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . B. Aus Geranylaceton und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Äther (FORSTER, CARDWELL, Soc. 103, 1345). —  $Kp_{15}$ : 206°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

**12. 1-Methyl-2-propyl-4-isopropenyl-6-benzyl-cyclohexanol-(2)**  $C_{20}H_{30}O = CH_3 \cdot HC \langle C(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \rangle CH \cdot C(CH_3) : CH_2$ . B. Durch Umsetzen von 1-Methyl-4-isopropenyl-2-benzyl-cyclohexanon-(6) mit Propylmagnesiumbromid in Äther (RUFFE, TOMI, B. 47, 3077). — Dickes Öl.  $Kp_{10}$ : 204—206°. — Gibt beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  im Wasserstoffstrom auf 200—210° 1-Methyl-4-isopropenyl-6-benzyl-2-propyliden-cyclohexan.

**13. Oxy-Verbindungen**  $C_{25}H_{40}O$  mit Sterin-Eigenschaften s. Syst. No. 4729 b.

**14. Oxy-Verbindungen**  $C_{30}H_{50}O$ .

1.  $\alpha$ -Amyrin  $C_{30}H_{50}O = C_{30}H_{49} \cdot OH$  (S. 593). V. Findet sich in freiem Zustand und als Acetat im Castilloa-Kautschuk (ULTÉE, C. 1912 II, 1469); als Acetat ferner im Ficus-Kautschuk (U., C. 1912 II, 1469), im Chicle-Gummi (BOSZ, COHEN, Ar. 250, 55; vgl. TSCHIRCH, SCHERESCHEWSKI, Ar. 243, 383), im Milchsafte von Tabernaemontana sphaerocarpa Bl. (U., C. 1916 I, 1251), im Harz des Pontianak-Kautschuks und der Malabuwai-Guttapercha (HILLEN, Ar. 251, 94) und im Milchsafte von Alstonia Scholaris (U., C. 1914 II, 148). — F: 186° (BOSZ, COHEN, Ar. 250, 56).  $[\alpha]_D^{25}$ : +83,5° (in Chloroform; c = 1,9) (B., C.).

2.  $\beta$ -Amyrin  $C_{30}H_{50}O = C_{30}H_{49} \cdot OH$  (S. 594). V. Als Acetat im Castilloa-Kautschuk (ULTÉE, C. 1912 II, 1469). In gebundener Form im Gondangwachs (U., C. 1915 II, 794) und im Chicle-Gummi (BOSZ, COHEN, Ar. 250, 57; vgl. TSCHIRCH, SCHERESCHEWSKI, Ar. 243, 383). Als Acetat ferner im Milchsafte von Tabernaemontana sphaerocarpa Bl. (U., C. 1916 I, 1251), im Milchsafte von Alstonia Scholaris (U., C. 1914 II, 148) und im Harz des Pontianak-Kautschuks und der Malabuwai-Guttapercha (HILLEN, Ar. 251, 94).

S. 594, Z. 28 v. u. statt „A. 245, 245“ lies „Ar. 245, 245“.

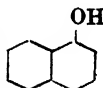
$\beta$ -Amyrinacetat  $C_{32}H_{52}O_2 = C_{30}H_{49} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 594). F: 228° (ULTÉE, C. 1914 II, 148).

$\beta$ -Amyrin-palmitat, Balanophorin  $C_{46}H_{80}O_2 = C_{30}H_{49} \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$  <sup>1)</sup>. V. In Balanophora-Arten (SIMON, M. 32, 89). — Weißes Wachs oder Pulver (aus Aceton). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in wäßr. Alkohol, löslich in ca. 140 Tln. 95%igem heißem Alkohol und 50 Tln. heißem Aceton; löslich in Petroläther, Chloroform,  $CCl_4$ , Benzol und in warmer konzentrierter Schwefelsäure. — Beim Schmelzen mit KOH erhält man Palmitinsäure, bei der Destillation unter vermindertem Druck Palmitinsäure und ein hochsiedendes, gelbes Harz.

## 7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$ .

**1. Oxy-Verbindungen**  $C_{10}H_8O$ .

1. **1-Oxy-naphthalin,  $\alpha$ -Naphthol, Naphthol-(1)**  $C_{10}H_8O$ , s. nebenstehende Formel (S. 596). B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Kalk, Soda und Wasser oder mit wäßr. Natronlauge auf 300° (WILLSON, K. H. MEYER, B. 47, 3162). Aus  $\alpha$ -Chlor-naphthalin beim tagelangen Behandeln mit 15%iger Natronlauge bei 300° (K. H. M., BERGRUS, B. 47, 3159) oder mit methylalkoholischer Kalilauge bei 210° (Chemische Werke Ichendorf, D. R. P. 281175; C.

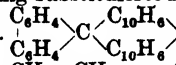


<sup>1)</sup> Zur Zusammensetzung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] ULTÉE, C. 1927 II, 95.

1915 I, 180; *Frödl.* 12, 156). Aus  $\alpha$ -Naphthylamin bei Einw. von schwefliger oder unterphosphoriger Säure in wäbr. Lösung bei 100° (FRANZEN, KEMPF, *B.* 50, 103).

**Physikalische Eigenschaften.** Krystallographische Untersuchung: STORTENBEKER, *Z. Kr.* 55, 373; STEINMETZ, *Z. Kr.* 55, 375. E: 96,1° (KENDALL, *Am. Soc.* 36, 1238), 94,2° (K., *Am. Soc.* 38, 1316). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 101, 1318. Kathodenlumineszenz: GOLDSTEIN, *C.* 1911 II, 342; *Phys. Z.* 12, 617. Fluoreszenzspektrum in absol. Alkohol oder Äther: DICKSON, *C.* 1912 I, 27. Die elektrische Leitfähigkeit der festen Substanz nimmt beim Belichten zu (VOLMER, *Z. El. Ch.* 21, 115). Thermische Analyse des Systems mit Trimethylcarbinol s. bei additionellen Verbindungen (S. 306). Thermische Analyse des Systems mit Acetamid (Eutektikum bei 9,4° und 33 Gew.-% Acetamid): KREMANN, AUER, *M.* 39, 489; mit Trichloressigsäure: KENDALL, *Am. Soc.* 38, 1316. Thermische Analyse der binären Gemische mit Triphenylcarbinol: KR., WLK., *M.* 40, 248; mit Benzophenon: KR., ZECHNER, *M.* 39, 818; mit Benzamid: KR., AUER, *M.* 39, 493; mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin: KR., STROHSCHNEIDER, *M.* 39, 536, 539; mit Diphenylamin: KR., SCHADINGER, *M.* 40, 43; mit *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin: KR., ST., *M.* 39, 529; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, *G.* 43 II, 718; mit *a,a'*-Dimethyl-pyron: KENDALL, *Am. Soc.* 36, 1238; mit Antipyrin: KR., HAAS, *M.* 40, 172; vgl. dazu auch REGENBOGEN, *C.* 1918 II, 624. Oberflächenspannung einer gesättigten wäbr. Lösung: BEROZELLER, *Bio. Z.* 66, 204; 48, 158; ihre Beeinflussung durch Salze: B., *Bio. Z.* 66, 179. Elektrische Leitfähigkeit der wäbr. Lösung: CALCAGNI, *G.* 45 II, 366; elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *J. Chim. phys.* 11, 765.

**Chemisches Verhalten.** Oxydation durch konz. Schwefelsäure bei 200°: MILBAUER, NÉMEC, *J. pr.* [2] 99, 99. Beim Behandeln mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in heißem Chloroform entstehen 4-Chlor-naphthol-(1) (KAST, *B.* 44, 1337) und 2-Chlor-naphthol-(1) (LESSER, GAD, *B.* 56, 972). Einw. von Brom in Alkohol: K. H. MEYER, LENHARDT, A. 398, 73.  $\alpha$ -Naphthol liefert beim Erwärmen mit ca. 0,9 Tln. konz. Schwefelsäure auf 120° eine wasserlösliche Substanz von gerbenden Eigenschaften (Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges. m. b. H., D.R.P. 293042; *C.* 1916 II, 290; *Frödl.* 12, 591). Mercurierung durch Quecksilberacetat und Essigsäure: BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] 89, 133; GADAMER, *Z. ang. Ch.* 26, 628. Verhalten gegen Aluminium: SELIGMAN, WILLIAMS, *C.* 1919 I, 536. — Geschwindigkeit der Reaktionen von Natrium- $\alpha$ -naphtholat mit Methyljodid, Äthyljodid und Propyljodid in Alkohol oder in Methanol: COX, *Soc.* 113, 670, 821. Bei Einw. von Phenol in Gegenwart von  $\text{ThO}_2$  bei 380–450° bilden sich Diphenyläther und Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-äther neben hochsiedenden Produkten (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 155, 261). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthol mit Glycerin und 82%iger Schwefelsäure auf 150° entsteht eine Verbindung  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$  (s. S. 312) (BASF, D. R. P. 283066; *C.* 1915 I, 814; *Frödl.* 12, 497).  $\alpha$ -Naphthol liefert beim Erhitzen mit aliphatischen Ketonen sowie mit Acetophenon und Benzophenon in Gegenwart von  $\text{POCl}_3$  auf 100° in *ms*-Stellung substituierte Dinaphthopyrane; beim Erhitzen mit Fluorenon und  $\text{POCl}_3$  entsteht die Verb.



Verbindung  $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{O}$  eine Verb.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (s. bei Cyclohexanon) (SEN-

GUPTA, *Soc.* 105, 401; vgl. auch SCHMIDLIN, LANG, *B.* 43, 2820). Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Naphthol mit Acetylaceton oder Benzoylaceton in Gegenwart von  $\text{POCl}_3$  auf 100–105° entsteht 2-Methyl- bzw. 2-Phenyl-4-methylen-[naphtho-(1.2)]- $\gamma$ -pyran (GHOSH, *Soc.* 107, 741). Beim Behandeln von  $\alpha$ -Naphthol mit Benzoylchlorid und  $\text{ZnCl}_2$  auf dem Wasserbad und Verseifen des Reaktionsproduktes bildet sich 4-Benzoyl-naphthol-(1) (SCHÖLL, SEER, A. 394, 151).  $\alpha$ -Naphthol liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 60°  $\alpha$ -Naphtholphthalein (Syst. No. 2545) (WERNER, *Soc.* 113, 20); bei Einw. von Phthalylchlorid entsteht neben  $\alpha$ -Naphtholphthalein Phthalsäure-di- $\alpha$ -naphthylester (CSÁNYI, *B.* 52, 1788; vgl. dazu SCHULENBURG, *B.* 53, 1448). Beim Behandeln mit Phthalylchlorid bei höherer Temperatur oder in Gegenwart größerer Mengen wasserabspaltender Mittel (Cs.; vgl. a. SÖRENSEN, PALITZSCH, *Bio. Z.* 24, 382), ebenso beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 80–90° (W.) entsteht  $\alpha$ -Naphthofluoran (Syst. No. 2757).  $\alpha$ -Naphthol kondensiert sich mit  $\alpha$ -Phenyl-acetessigsäure-äthylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu 4-Methyl-3-phenyl-7.8-benzo-cumarin (JACOBSON, GHOSH, *Soc.* 107, 1055; vgl. BARGELLINI, *G.* 55, 947; BAKER, *Soc.* 127, 2349). Kondensation mit  $\alpha$ -Benzyl-acetessigsäure-äthylester: J., GH., *Soc.* 107, 432; mit  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoyl-propionsäure-äthylester: J., GH., *Soc.* 107, 964. Liefert beim Behandeln mit  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 3-Chlor-4-methyl-7.8-benzo-cumarin; bei Einw. von Aceton- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure und konz. Schwefelsäure entsteht 7.8-Benzo-cumarin-essigsäure-(4) (DEX, *Soc.* 107, 1623, 1649). Reaktion von  $\alpha$ -Naphthol mit *p*-Amino-dimethylanilin und  $\text{KClO}_4$  in Gegenwart von wasserhaltigem  $\text{MgCl}_2$ : HOFMANN, QUOOS, SCHNEIDER, *B.* 47, 1994. Wird  $\alpha$ -Naphthol mit *p*-Amino-phenol zusammen in schwach alkalischer

Lösung durch Luft oxydiert, so bildet sich 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[p-oxy-anil]-(4) (s. bei p-Amino-phenol, Syst. No. 1841) (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* 45, 3445).  $\alpha$ -Naphthol liefert beim Erhitzen mit 1-Amino-anthrachinon und  $ZnCl_2$  auf etwa 200° eine Verbindung  $C_{24}H_{18}ON$  (s. bei 1-Amino-anthrachinon, Syst. No. 1874) (Höcherster Farbw., D. R. P. 265725; *C.* 1913 II, 1530; *Frdl.* 11, 689). Kondensation mit 1- $\beta$ -Naphthylamino-anthrachinon in Gegenwart von  $ZnCl_2$ : Höcherster Farbw., D. R. P. 272614; *C.* 1914 I, 1615; *Frdl.* 11, 690.  $\alpha$ -Naphthol liefert mit Diazobenzol in salzsaurer wäßrig-alkoholischer Lösung neben viel 4-Benzolazo-naphthol-(1) auch 2-Benzolazo-naphthol-(1); analog wirken p-Toluoldiazoniumchlorid sowie Methoxybenzol- und Äthoxybenzol-diazoniumchlorid ein (CHARRIER, CASALE, *G.* 44 I, 608). Geschwindigkeit der Reaktion von Natrium- $\alpha$ -naphtholat mit Äthylenoxyd und Propylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat: BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123.  $\alpha$ -Naphthol liefert mit Epichlorhydrin und Natronlauge  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -[ $\alpha$ -naphthoxy]-propan (MARLE, *Soc.* 101, 317), Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -di- $\alpha$ -naphthyläther (FOURNEAU, *C.* 1910 I, 1134; *M.*, *Soc.* 101, 310) und den  $\alpha$ -Naphthyläther des Glycids (F.).

*S.* 603, Textzeile 5 v. o. statt: „555, 559“ lies: „545, 550“.

*Analytisches.* Zur Farbreaktion mit Formaldehyd-Schwefelsäure nach POUGET (Bull. des Sciences Pharmacologiques 16, 144; *C.* 1909 I, 1508) vgl. MC CRAE, *C.* 1912 I, 95. Die Lösung von  $\alpha$ -Naphthol in alkoh. Natronlauge färbt sich beim Zufügen von Chloroform und folgendem Erwärmen grünlichblau (FORMÁNEK, KNOP, *Fr.* 56, 286).  $\alpha$ -Naphthol gibt mit  $TiOSO_3$  in konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung, die beim Verdünnen der Lösung mit Eisessig in Rotviolett übergeht (Unterschied gegen  $\beta$ -Naphthol) (DENIGÈS, *C.* 1917 I, 606).

#### Additionelle Verbindungen und Salze des $\alpha$ -Naphthols.

Verbindung von  $\alpha$ -Naphthol mit Trimethylcarbinol  $C_{10}H_8O + 2C_3H_8O$  (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 1° (KREMAN, WLK, *M.* 40, 208, 221). Liefert Eutektika mit  $\alpha$ -Naphthol bei -3° und 44 Gew.-% Trimethylcarbinol, mit Trimethylcarbinol bei -11,5° und 62,5 Gew.-% Trimethylcarbinol. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{10}H_8O + C_6H_3O_6N_3$ . Orangefarbene Nadeln. F: 178—179° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 212). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-naphthalin  $C_{10}H_8O + C_{10}H_6O_6N_3$ . Rote Nadeln. F: 117° (S., B.). — Verbindung mit 1.3.6.8-Tetranitro-naphthalin  $C_{10}H_8O + C_{10}H_6O_8N_4$ . Rote Nadeln. F: 190—195° (Zers.) (S., B.). — Verbindung mit Pikrinsäure  $C_{10}H_8O + C_6H_3O_7N_3$  (*S.* 605). Absorptionsspektrum in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 79.

Natrium- $\alpha$ -naphtholat  $NaO \cdot C_{10}H_7$ . B. Beim Eindampfen einer Lösung von  $\alpha$ -Naphthol und Natriumäthylat in Alkohol im Vakuum (BISCHOFF, *B.* 33, 1386; COX, *Soc.* 113, 670). Ein mit NaCl verunreinigtes Präparat entsteht beim Aussalzen einer wäßr. Natrium- $\alpha$ -naphtholat-Lösung mit NaCl (KÖNIG, D. R. P. 216596; *C.* 1910 I, 69; *Frdl.* 10, 176). Bräunt sich an feuchter Luft (C.). Umsetzung mit Alkyljodiden s. S. 305. —  $IMg \cdot O \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus  $\alpha$ -Naphthol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, *Ж.* 45, 873; *C.* 1914 I, 632). Klebrige gelbe Masse. Bildungswärme: TSCH., *Ж.* 45, 1919; *C.* 1914 I, 1827. Wärmetönung bei der Anlagerung von 1 Mol  $\alpha$ -Naphthol in Benzol: TSCH., *Ж.* 45, 873.

#### Funktionelle Derivate des $\alpha$ -Naphthols.

1-Methoxy-naphthalin, Methyl- $\alpha$ -naphthyl-äther,  $\alpha$ -Naphthol-methyläther  $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 606). B. Beim Überleiten eines Gemisches von Methanol und  $\alpha$ -Naphthol über Thoriumdioxid bei ca. 400° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 151, 361). — Spaltet beim Überleiten über Nickel bei 350—380°  $\alpha$ -Naphthol ab (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 11, 123). Einw. von Brom in alkoh. Lösung: K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* 398, 74. Liefert beim Behandeln mit  $HNO_3$  in Eisessig 4-Nitroso-naphthol-(1) (Syst. No. 674) (M., L.). Methyl- $\alpha$ -naphthyl-äther liefert bei Einw. von Oxalylchlorid in Ligroin in Gegenwart von  $AlCl_3$  neben wenig Bis-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (?) in der Hauptsache Bis-[4-methoxy-naphthyl-(1)] (GIUA, *G.* 47 I, 54). — Gibt mit p-Nitro-benzolazo 4-[p-Nitro-benzolazo]-naphthol-(1)-methyläther (M., L.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{11}H_{10}O + C_6H_3O_6N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 137—138° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 214). — Verbindung mit Pikrinsäure. Absorptionsspektrum in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 79.

1-Äthoxy-naphthalin, Äthyl- $\alpha$ -naphthyl-äther,  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther  $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 606). B. Beim Überleiten von  $\alpha$ -Naphthol mit überschüssigem Alkohol über  $ThO_2$  bei 420° (MAILHE, *Ch. Z.* 35, 486). Aus Natrium- $\alpha$ -naphtholat in wäßr. Lösung beim Behandeln mit Diäthylsulfat; Ausbeute 85% der Theorie (KAMM, MC CLUGAGE, LANDSTROM, *Am. Soc.* 39, 1245). — Kp: 280°;  $Kp_m$ : 186—187°;  $Kp_b$ : 152—154° (K., MC CL., L.).  $D_{20}^{20}$ : 1,0655 (DOBROSSERDOW, *Ж.* 43, 119; *C.* 1911 I, 954). Dielektr.-Konst. bei 19,4° ( $\lambda = 60$  cm): 3,25 (D.). — Äthyl- $\alpha$ -naphthyl-äther liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid und  $AlCl_3$  in  $CS_2$  oder Benzol außer 4-Äthoxy-1-acetyl-naphthalin (GATTERMANN, FERNHARDT, MAISON, *B.* 23, 1209)  $\alpha$ -Naphthol, 4-Oxy-1-acetyl-naphthalin und 4-Oxy-1.3-diacetyl-

naphthalin (WITT, BRAUN, B. 47, 3222). Umsetzung mit Phthalylchlorid in  $\text{CS}_2$  bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ ; COPISAROW, WEIZMANN, Soc. 107, 883; C., Soc. 117, 209; SCHULENBURG, B. 53, 1450. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$ . Schwefelgelbe Nadeln. F: 125,5° (SUDBOROUGH, BEARD, Soc. 99, 214). — Verbindung mit Pikrinsäure. Absorptionsspektrum in Aceton: FRANZEN, J. pr. [2] 98, 79.

[ $\beta$ -Brom-äthyl]- $\alpha$ -naphthyl-äther  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{OBr} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . B. Aus  $\alpha$ -Naphthol beim Kochen mit Äthylbromid in wäbrig-alkoholischer Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 21, 441). — Krystalle (aus Ligroin). F: 25° (korr.).  $\text{Kp}_{0,8}$ : 154—156°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Ligroin, schwer in Alkohol und Methanol.

1-Phenoxy-naphthalin, Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-äther  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (S. 607). B. Beim Leiten von Phenol und  $\alpha$ -Naphthol über  $\text{ThO}_2$  bei 380—450° (SABATIER, MAILHE, C. r. 155, 261). Aus Kalium- $\alpha$ -naphtholat durch Lösen in  $\alpha$ -Naphthol und Erhitzen mit Chlorbenzol auf 200—220° (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 269543; C. 1914 I, 591; Frdl. 11, 184). — F: 55—56° (F. & Co.). Besitzt einen an Rosen erinnernden Geruch (S., M.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$ . Schmutziggelbe Tafeln. F: 112,5° (SUDBOROUGH, BEARD, Soc. 99, 214).

Äthylenglykol-mono- $\alpha$ -naphthyläther,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[ $\alpha$ -naphthoxy]-äthan  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . B. Aus  $\alpha$ -Naphthol beim Erhitzen mit Äthylendioxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (BOYD, MARLE, Soc. 105, 2135). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 42°.

Propylenglykol-mono- $\alpha$ -naphthyläther,  $\alpha$  (oder  $\beta$ )-Oxy- $\beta$  (oder  $\alpha$ )-[ $\alpha$ -naphthoxy]-propan  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  oder  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Naphthol beim Erhitzen mit Propylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (BOYD, MARLE, Soc. 105, 2135). — Nadeln (aus Petroläther). F: 64—65°.

$\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -[ $\alpha$ -naphthoxy]-propan  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Aus  $\alpha$ -Naphthol beim Aufbewahren mit Epichlorhydrin und wenig wäbr. Natronlauge (MARLE, Soc. 101, 317). — Öl. Siedet unter 15 mm Druck bei etwa 230° unter Abspaltung von HCl.

Glycerin- $\alpha$ -[ $\alpha$ -naphthyläther],  $\beta, \gamma$ -Dioxy- $\alpha$ -[ $\alpha$ -naphthoxy]-propan  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . Ist vermutlich identisch mit der im Hptw., S. 607, als Glycerin-mono- $\alpha$ -naphthyläther beschriebenen Verbindung. B. Aus  $\alpha$ -Naphthol beim Behandeln mit Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin in wäbr. Natronlauge (MARLE, Soc. 101, 312). — Schuppen (aus Alkohol). F: 95° (korr.).

Glycerin- $\alpha, \alpha'$ -di- $\alpha$ -naphthyläther,  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \gamma$ -di- $\alpha$ -naphthoxypropan  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3 = (\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{OH}$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthol mit Epichlorhydrin im Rohr oder beim Behandeln von  $\alpha$ -Naphthol mit Epichlorhydrin in wäbr. Natronlauge (FOURNEAU, C. 1910 I, 1134). Aus  $\alpha$ -Naphthol und Epichlorhydrin beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol (MARLE, Soc. 101, 310). — Blättchen (aus Alkohol); F: 116° (F.). Zähes Öl;  $\text{Kp}_3$ : oberhalb 300° (unter starker Zers.) (M.). Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln (M.).

Essigsäure- $\alpha$ -naphthylester,  $\alpha$ -Naphthylacetat  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (S. 608). Durch thermische Analyse wurde die Existenz einer Verbindung mit Trichloressigsäure nachgewiesen:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_3$ . Nadeln. F: 10,7° (KENDALL, BOOGE, Am. Soc. 38, 1720).

Oxalsäure-di- $\alpha$ -naphthylester, Di- $\alpha$ -naphthyl-oxalat  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$  (S. 609). B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Naphthol mit Oxalylchlorid in Pyridin unter Kühlung (ADAMS, GILMAN, Am. Soc. 37, 2718). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 161—162°.

Kohlensäure-äthylester- $\alpha$ -naphthylester, Äthyl- $\alpha$ -naphthyl-carbonat  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (S. 609). Liefert bei Einw. von Chlor in Chloroform eine Verbindung  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_4$  (s. u.) (RENNERT, B. 48, 470 Anm. 1).

Verbindung  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_4$ . B. s. oben. — Blättchen. F: 126—127° (RENNERT, B. 48, 470 Anm. 1). — Beim Behandeln mit Alkali, folgender Oxydation und Einw. von Anilin auf das Oxydationsprodukt entstehen dunkelrote Krystalle vom Schmelzpunkt 209°.

Diglykolsäure-di- $\alpha$ -naphthylester  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6 = (\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2\text{O}$ . B. Aus Diglykolsäuredichlorid beim Behandeln mit  $\alpha$ -Naphthol in Gegenwart von verd. Natronlauge oder von Dimethylanilin (BOHRINGER & Söhne, D. R. P. 223305; C. 1910 II, 349; Frdl. 10, 1085). — Blättchen (aus Benzol). F: 136°. Löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Äther.

Schwefligsäure-di- $\alpha$ -naphthylester, Di- $\alpha$ -naphthyl-sulfit  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S} = (\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O})_2\text{SO}$ . B. Aus  $\alpha$ -Naphthol in Pyridin beim Behandeln mit  $\text{SOCl}_2$  in Äther (RICHTER, B. 49, 2342; BASF, D. R. P. 303033; C. 1918 I, 499; Frdl. 18, 254). — Blättchen (aus Äther). F: 92—93°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, mäßig in Äther, leicht in Benzol. —



Wird durch alkoh. Ammoniak sofort gespalten, durch wäßr. Alkalien erst in der Wärme. Färbt sich beim Aufbewahren in Glasgefäßen dunkel.

**Schwefelsäure-mono- $\alpha$ -naphthylester**,  $\alpha$ -Naphthylschwefelsäure  $C_{10}H_7O_2S = C_{10}H_7 \cdot O \cdot SO_3H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht aus Kalium- $\alpha$ -naphtholat bei Einw. von  $K_2S_2O_8$  in Wasser bei 40—50° (CZAPEK, *M.* 35, 638). — Kaliumsalz. Blättchen. F: 182°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Mitteln. — Wird durch Mineralsäuren sofort in  $\alpha$ -Naphthol und Schwefelsäure gespalten.

**Phosphorsäure-tri- $\alpha$ -naphthylester**, Tri- $\alpha$ -naphthyl-phosphat  $C_{30}H_{21}O_3P = (C_{10}H_7 \cdot O)_3PO$  (S. 611). B. Aus 1 Mol  $POCl_3$  und 3 Mol Natrium- $\alpha$ -naphtholat in Xylol bei 80—100° (AGFA, D. R. P. 246871; C. 1912 I, 1875; *Frdl.* 10, 1084). — Krystalle (aus Benzol). F: 148—149°.

#### Substitutionsprodukte des $\alpha$ -Naphthols.

**2-Chlor-1-oxy-naphthalin**, 2-Chlor-naphthol-(1)  $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl \cdot OH$  (S. 611). B. Neben 4-Chlor-naphthol-(1) aus  $\alpha$ -Naphthol bei Einw. von  $SO_2Cl_2$  in Chloroform (LESSEER, GAD, B. 56, 972). — Krystalle (aus Petroläther). F: 64—65°.

**4-Chlor-1-oxy-naphthalin**, 4-Chlor-naphthol-(1)  $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl \cdot OH$  (S. 611). B. Neben 2-Chlor-naphthol-(1) (LESSEER, GAD, B. 56, 972) aus  $\alpha$ -Naphthol bei Einw. von  $SO_2Cl_2$  in heißem Chloroform (KAST, B. 44, 1337). Aus 4-Chlor-1-oxy-naphthoesäure-(2) beim Erhitzen in Naphthalin oder Nitrobenzol in Gegenwart von etwas Anilin auf 170—180° (REISSERT, B. 44, 867). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des p-Toluolsulfonsäure- $\alpha$ -naphthylesters in  $CCl_4$  bei Gegenwart von Chlorüberträgern und folgendem Kochen des Reaktionsproduktes mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (AGFA, D. R. P. 240038; C. 1911 II, 1565; *Frdl.* 10, 178). — Nadeln (aus Chloroform). F: 120—121° (K.), 120—120,5° (R.). — Liefert bei Einw. von 0,5 Mol  $SCl_2$  in Chloroform Bis-[4-chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-sulfid (CHRISTOPHER, SMILES, *Soc.* 101, 717).

**7-Chlor-1-oxy-naphthalin**, 7-Chlor-naphthol-(1)  $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl \cdot OH$  (S. 612). B. Durch Einw. von  $PCl_5$  auf Sapindus-Sapogenin (WINTERSTEIN, MAXIM, *Helv.* 2, 202). — F: 123°.

**2,4-Dichlor-1-oxy-naphthalin**, 2,4-Dichlor-naphthol-(1)  $C_{10}H_6OCl_2 = C_{10}H_4Cl_2 \cdot OH$  (S. 612).

S. 612, Z. 10 v. u. statt „(C.; Z.)“ lies „(C.)“.

**2,4-Dibrom-1-oxy-naphthalin**, 2,4-Dibrom-naphthol-(1)  $C_{10}H_6OBr_2 = C_{10}H_4Br_2 \cdot OH$  (S. 614). Liefert beim Erwärmen mit einer wäßr. Lösung von p-Amino-dimethylanilin unter zeitweiligem Zusatz von Soda oder NaOH  $\alpha$ -Naphtholblau (Hptw. Bd. XIII, S. 91) (CASSELLA & Co., D. R. P. 20850; *Frdl.* 1, 286; vgl. MÖHLAU, B. 16, 2851). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitrobenzol  $C_{10}H_6OBr_2 + C_6H_3O_6N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 97° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 213).

**2-Nitro-1-oxy-naphthalin**, 2-Nitro-naphthol-(1)  $C_{10}H_7O_2N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$  (S. 615). B. Bei der Einw. von Arylhydrazin-nitraten auf  $\beta$ -Naphthochinon in wasserhaltiger Äther-Chloroform-Lösung (CHARRIER, G. 45 I, 524). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 127° bis 128°.

**4-Nitro-1-methoxy-naphthalin**, 4-Nitro-naphthol-(1)-methyläther  $C_{11}H_9O_2N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 616). B. Aus dem Natriumsalz der 1-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Gegenwart von Harnstoff und  $NaHCO_3$  unter Kühlung (WOROSCHOW, *Ж.* 42, 1464; C. 1911 I, 651; II, 612). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 81°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

**5-Nitro-1-methoxy-naphthalin**, 5-Nitro-naphthol-(1)-methyläther  $C_{11}H_9O_2N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 616).

S. 616, Zeile 23 v. u. statt „5-Nitro-1-methoxy-8-acetamino....“ lies „5-Nitro-1-methoxy-8-amino....“.

**2,4-Dinitro-1-oxy-naphthalin**, 2,4-Dinitro-naphthol-(1)  $C_{10}H_5O_4N_2 = (O_2N)_2 \cdot C_{10}H_4 \cdot OH$  (S. 617). Zur Darstellung aus  $\alpha$ -Naphthol durch Einw. von konz. Schwefelsäure und folgendes Behandeln mit konz. Salpetersäure vgl. MORGAN, EVENS, *Soc.* 115, 1128. — Geschwindigkeit der Diffusion von 2,4-Dinitro-naphthol-(1) bzw. Martiusgelb in Wasser: VIGNON, *C. r.* 150, 620; *Bl.* [4] 7, 293; in wäßr. Gelatine-Gel: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* 87, 452. Absorptionsspektrum von Martiusgelb: HNATEK, C. 1915 II, 1231. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, B. 52, 1997. Titration von Martiusgelb-Lösungen mit  $Na_2S_2O_4$  in Gegenwart von  $NH_3$  und Aceton: SIEGMUND,

**M. 33, 1442;** mit  $\text{TiCl}_3$  in Gegenwart von Seignette-Salz oder mit Methylenblau: SALVATERRA, **M. 34, 262.**

**2.4.5-Trinitro-1-oxy-naphthalin, 2.4.5-Trinitro-naphthol-(1), Naphthopikrinsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_{10}\text{H}_4\cdot\text{OH}$  (*S. 619*). **B.** Beim Kochen von 4-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin in Wasser oder Alkohol mit 0,1 n-Natronlauge (RINDL, *Soc. 103, 1913*). Aus 4-Oxy-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(3) durch Behandeln mit Nitriersäure unter Eiskühlung (HELLER, **B. 45, 679**). — F:  $190^\circ$  (korr.) (R.). — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Gegenwart von Diäthylanilin 4-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin (R.).

**Methyläther**  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_{10}\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$  (*S. 620*). **B.** Aus 4-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol (RINDL, *Soc. 103, 1916*). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F:  $150,5$ – $151,5^\circ$ .

**2.4.8-Trinitro-1-oxy-naphthalin, 2.4.8-Trinitro-naphthol-(1)**  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_{10}\text{H}_4\cdot\text{OH}$  (*S. 620*). **B.** Aus 4-Chlor-1.3.5-trinitro-naphthalin bei Einw. von wäBr. Natronlauge (RINDL, *Soc. 103, 1916*).

*Schwefelanalogen des  $\alpha$ -Naphthols und seine Derivate (ferner entsprechende Tellur-Verbindungen).*

**1-Mercapto-naphthalin, Thio- $\alpha$ -naphthol,  $\alpha$ -Naphthylmercaptan**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{S} = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SH}$  (*S. 621*). **B.** Aus  $\alpha$ -Naphthalinsulfonsäurechlorid durch elektrolytische Reduktion in alkoh. Schwefelsäure (FICHTER, TAMM, **B. 43, 3033**). — Verhalten gegen  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ : RAY, GUHA, *Soc. 115, 1150*. Beim Erhitzen von Blei- $\alpha$ -naphthylmercaptid mit 1.4-Dibrom-benzol auf  $225^\circ$  entstehen [4-Brom-phenyl]- $\alpha$ -naphthyl-sulfid und p-Phenyl-bis- $\alpha$ -naphthylsulfid (BOURGEOIS, FOUASSIN, *Bl. [4] 9, 942*; *R. 30, 434*). Beim Kochen von Thio- $\alpha$ -naphthol mit der 5-fachen Menge wasserfreier Ameisensäure bildet sich Trithioorthoameisensäure-tri- $\alpha$ -naphthylester (HOUBEN, SCHULTZE, **B. 44, 3240**).

[4-Brom-phenyl]- $\alpha$ -naphthyl-sulfid  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrS} = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ . **B.** Aus 1.4-Dibrom-benzol und Blei- $\alpha$ -naphthylmercaptid beim Erhitzen auf  $225^\circ$  (BOURGEOIS, FOUASSIN, *Bl. [4] 9, 942*; *R. 30, 435*). — Nadeln (aus Äther). F:  $73^\circ$ .  $\text{Kp}_{14}$ :  $247^\circ$ . Sehr wenig löslich in Alkohol.

**$\alpha,\alpha$ -Dinaphthylsulfid**  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S} = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$  (*S. 623*). **B.** Aus  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthyl-disulfid beim Erhitzen auf  $260$ – $270^\circ$ , neben  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthyltrisulfid(?) (HINSBERG, **B. 43, 1876**).

**Trithioorthoameisensäure-tri- $\alpha$ -naphthylester**  $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{S}_3 = (\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{S})_3\text{CH}$ . **B.** Aus Thio- $\alpha$ -naphthol beim Kochen mit der 5-fachen Menge wasserfreier Ameisensäure (HOUBEN, SCHULTZE, **B. 44, 3240**). — Krystalle (aus Eisessig). F:  $134^\circ$ . Leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, schwer in Methanol und Alkohol, sehr wenig in Petroläther und Wasser. — Färbt sich bei Belichtung allmählich grün.

**$\alpha$ -Naphthylsulfon-dichloressigsäurenitril**  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2\text{S} = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CN}$ . **B.** Aus  $\alpha$ -Naphthylsulfon-essigsäurenitril beim Behandeln mit Chlorkalk in Eisessig (TRÖGER, KROSEBERG, *J. pr. [2] 87, 77*). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $118^\circ$ .

**$\alpha$ -Naphthylsulfon-dibromessigsäurenitril**  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{NBBr}_2\text{S} = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CN}$ . **B.** Aus  $\alpha$ -Naphthylsulfon-essigsäurenitril beim Erwärmen mit Brom in Eisessig (TRÖGER, KROSEBERG, *J. pr. [2] 87, 79*). — Gelbliche Nadeln. F:  $146^\circ$ .

**$\alpha$ -Naphthylsulfon-essigsäurenitril**  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS} = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$  (*S. 624*). Liefert bei Einw. von Chlorkalk in Eisessig  $\alpha$ -Naphthylsulfon-dichloressigsäurenitril, beim Erwärmen mit Brom in Eisessig  $\alpha$ -Naphthylsulfon-dibromessigsäurenitril (TRÖGER, KROSEBERG, *J. pr. [2] 87, 77*).

**$\alpha,\alpha$ -Dinaphthyl-disulfid**  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$  (*S. 625*). **B.** Bei der elektrolytischen Reduktion von  $\alpha$ -Naphthalinsulfonsäurechlorid in alkoh. Schwefelsäure (FICHTER, TAMM, **B. 43, 3032**). — Liefert beim Erhitzen auf  $260$ – $270^\circ$   $\alpha,\alpha$ -Dinaphthylsulfid und anscheinend  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthyltrisulfid (HINSBERG, **B. 43, 1876**).

**$\alpha,\alpha$ -Dinaphthyltrisulfid**  $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{S}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{S}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$  (*S. 625*). **B.** Entsteht anscheinend aus  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthyl-disulfid beim Erhitzen auf  $260$ – $270^\circ$ , neben  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthyl-sulfid (HINSBERG, **B. 43, 1876**).

**Bis-[5-nitro-naphthyl-(1)]-disulfid**  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 = \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{NO}_2$  (*S. 626*). **B.** Aus 5-Nitro-naphthalin-sulfinsäure-(1) bei Einw. von  $\text{HBr}$  in Eisessig (FRIES, SCHÜRMANN, **B. 47, 1200**). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). F:  $173^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol.

**2.4-Dinitro-thionaphthol-(1), [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-mercaptan**  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = (\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\cdot\text{SH}$ . **B.** Aus [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumchlorid beim Sättigen mit  $\text{H}_2\text{S}$  in wäBr. Lösung, neben Bis-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-disulfid (ZINCKE, KROLLPFIEFFER, **A. 408, 297**). — Gelbes Pulver (aus Benzol + Benzin). Verpufft bei schnellem Erhitzen, schmilzt,

vorsichtig erhitzt, unter Zersetzung bei 117—118°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, weniger löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Ammoniak mit brauner Farbe. — Natriumsalz. Braunrote Krystalle (aus Wasser).

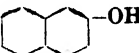
**Bis-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-sulfid**  $C_{20}H_{10}O_8N_4S = (O_2N)_2C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_{10}H_7(NO_2)_2$ . B. Aus [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumchlorid beim Sättigen mit  $H_2S$  in alkoh. Lösung oder bei der Einw. von [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-mercaptan in Alkohol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, A. 408, 297). — Gelbe Nadeln (aus Tetrachloräthan + Alkohol). F: 273—274° (Zers.). Fast unlöslich in Chloroform, Äther und Aceton, sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht in warmem Tetrachloräthan.

**Bis-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-disulfid**  $C_{20}H_{10}O_8N_4S_2 = (O_2N)_2C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7(NO_2)_2$ . B. Aus [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumchlorid beim Sättigen mit  $H_2S$  in wäbr. Lösung, neben [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-mercaptan (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, A. 408, 297). Aus [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-mercaptan durch Oxydation mit  $FeCl_3$  (Z., K.). — Braunrotes Pulver. Beginnt gegen 115° zu sintern und schmilzt bei etwa 145° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Benzin und Alkalien.

**$\alpha,\alpha$ -Dinaphthyltellurid**  $C_{20}H_{14}Te = (C_{10}H_7)_2Te$  (S. 626). B. Man setzt  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther mit  $TeBr_3$  um, führt das erhaltene Dinaphthyltellurid in Dinaphthyltellurid-dibromid über und zersetzt dieses durch  $C_2H_5 \cdot MgI$  (LEDERER, B. 49, 2664). —  $C_{20}H_{14}Te + HgCl_2$ . Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 187—188° (Zers.). —  $C_{20}H_{14}Te + HgBr_2$ . Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 178—179°. —  $C_{20}H_{14}Te + HgI_2$ . Gelbe Masse. F: 152—153° (Zers.).

**$\alpha,\alpha$ -Dinaphthyltelluroxyd**  $C_{20}H_{14}OTe = (C_{10}H_7)_2TeO$ . B. Aus  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthyltellurid-dibromid beim Erwärmen mit Ammoniak auf dem Wasserbade (LEDERER, B. 49, 2665). — Krystallpulver (aus Toluol). F: 224—225° (Zers.). Ist beim Erwärmen löslich in Benzol und  $CS_2$ , leicht löslich in Chloroform und Methanol; sehr wenig löslich in Benzin und  $CCl_4$ . —  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthyltelluridiodid  $C_{20}H_{14}I_2Te = (C_{10}H_7)_2TeI_2$ . B. Aus  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthyltellurid beim Behandeln mit Jod in Äther (LEDERER, B. 49, 2664). Bordeauxrote Nadeln (aus Toluol). F: 184—186°. Leicht löslich in der Wärme in Benzol, Chloroform und  $CS_2$ , schwer in  $CCl_4$ , fast unlöslich in Petroläther, Methanol und Alkohol.

**Methyl-di- $\alpha$ -naphthyl-telluroniumjodid**  $C_{21}H_{17}ITe = (C_{10}H_7)_2TeI \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthyltellurid bei Einw. von Methyljodid (LEDERER, B. 49, 2665). — Nadeln. Erweicht bei 141°. F: 146° (unter Aufschäumen). Sehr wenig löslich in Chloroform.

2. **2-Oxy-naphthalin,  $\beta$ -Naphthol, Naphthol-(2)**  $C_{10}H_8O$ ,  s. nebenstehende Formel (S. 627). B.  $\beta$ -Naphthol entsteht durch Erhitzen von  $\beta$ -naphthalinsulfonsaurem Natrium mit 10%iger Natronlauge auf 300°; Ausbeute 90% (WILLSON, K. H. MEYER, B. 47, 3162). Durch Erhitzen von  $\beta$ -naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Kalkmilch und Sodalösung auf 300° (W., M.). Zur Bildung durch Verschmelzen von  $\beta$ -naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Ätznatron vgl. BOSWELL, DICKSON, Am. Soc. 40, 1786. Aus  $\beta$ -Naphthylamin durch Erhitzen mit wäbriger schweflicher Säure oder unterphosphoriger Säure im Rohr auf 100° (FRANZEN, KEMPF, B. 50, 104).

**Physikalische Eigenschaften.** Krystallographische Eigenschaften: STORTENBECKER, Z. Kr. 55, 374; BOLLAND, M. 31, 410. Über Unterkühlung von  $\beta$ -Naphthol in Capillarröhren vgl. BIGELOW, RYKENBOER, J. phys. Chem. 21, 491. — Ultraviolettles Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: PURVIS, Soc. 101, 1318. Fluorescenzspektrum der alkoholischen oder ätherischen Lösung: DICKSON, C. 1912 I, 27. Emissionsspektrum bei Bestrahlung von festem  $\beta$ -Naphthol mit ultraviolettem Licht und Kathodenstrahlen: GOLDSTEIN, Phys. Z. 12, 614; 13, 580; C. 1911 II, 342. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, Bl. 41, 9, 181.

Die bei 25° gesättigte wäbrige Lösung ist 0,00524 n (KNOX, RICHARDS, Soc. 115, 521). Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration bei 25°: K., R.; in Ameisensäure: ASCHAN, Ch. Z. 37, 1117. — Kryoskopisches Verhalten in Schwefel: BECKMANN, PLATZMANN, Z. anorg. Ch. 102, 205. Thermische Analyse der binären Systeme mit Trimethylcarbinol und Acetamid s. bei additionellen Verbindungen. Thermische Analyse der binären Systeme mit Sulfonal (Eutektikum bei 67° und 38 Mol-% Sulfonal): BIANCHINI, R. A. L. [5] 23 I, 609; mit Trichloressigsäure: KENDALL, Am. Soc. 38, 1316; mit Anthracen: OLIVARI, C. 1913 I, 2001; mit Triphenylcarbinol: KREMANN, Wlk. M. 40, 249; mit Campher: KR., WISCHO, PAUL, M. 36, 917; mit Benzophenon: KR., ZECHNER, M. 39, 820; mit Benzamid: KR., AUER, M. 39, 489; mit Salol: BELLUCCI, R. A. L. [5] 21 II, 612; G. 43 I, 523; BIANCHINI, R. A. L. [5] 23 I, 611; QUERCIORE, CAVAGNARI, C. 1913 I, 560. Thermische Analyse der binären Systeme mit Diphenylamin: KR., SCHADINGER, M. 40, 42; mit p-Toluidin,  $\alpha$ -Naphthylamin,  $\beta$ -Naphthylamin, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin und p-Phenylendiamin: KR., STROHSCHNEIDER, M. 39, 506, 530; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, G. 43 II, 718;

mit Dimethylpyron: KENDALL, *Am. Soc.* **36**, 1239; mit Antipyrin: QUERCIGH, CAVAGNARI, *C.* **1913** I, 560; KR., HAAS, *M.* **40**, 158; vgl. a. REGENBOGEN, *C.* **1918** II, 624. — Oberflächenspannung einer gesättigten wäßrigen Lösung: BERZELLER, *Bio. Z.* **66**, 204. — Elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten wäßrigen Lösung bei 25°: CALCAGNI, *G.* **45** II, 366. Photoelektrisches Verhalten der Lösungen in Hexan: VOLMER, *Ann. Phys.* [4] **40**, 793.

**Chemisches Verhalten.**  $\beta$ -Naphthol liefert beim Überleiten über  $\text{ThO}_2$  bei 440°  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthyläther und geringe Mengen einer krystallinischen, bei 217° schmelzenden Verbindung (MAILHE, *Ch. Z.* **35**, 486). Gibt bei der Oxydation mit 1 Äquivalent Kaliumferricyanid und 1 Äquivalent Alkali neben anderen alkalilöslichen Produkten geringe Mengen [Naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äther, in stark alkalischer Lösung entstehen dagegen sofort alkal unlösliche Produkte (PUMMERER, CHERBULIEZ, *B.* **52**, 1414). Geschwindigkeit der Oxydation durch konz. Schwefelsäure bei 200°: MILBAUER, NĚMEC, *J. pr.* [2] **99**, 99. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  unter Druck bei 230° zwei  $\beta$ -Dekalole vom Schmelzpunkt 75° und 103° (MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **20** II, 226; M., RECUSANI, *G.* **42** II, 40; vgl. IPATJEW, *Ж.* **39**, 700; *B.* **40**, 1286, 1288).  $\beta$ -Naphthol verbraucht bei der Bromtitration in Alkohol bei 0° 1 Mol Brom (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* **398**, 73). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphthol mit konz. Schwefelsäure auf 120° entsteht eine wasserlösliche Verbindung von gerbender Wirkung (Deutsch-koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293042; *C.* **1916** II, 290; *Frdl.* **12**, 591). Gibt beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Amidosulfonsäure auf 160° das Ammoniumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (HOPMANN, BIESALSKI, *B.* **45**, 1397). Greift bei höherer Temp. in trockenem Zustand Aluminium stark an (SELIGMAN, WILLIAMS, *C.* **1919** I, 536). — Geschwindigkeit der Reaktion von Natrium- $\beta$ -naphtholat mit Methyl-, Äthyl- und Propyljodid: COX, *Soc.* **113**, 671. Beim Überleiten eines Gemisches von  $\beta$ -Naphthol und Phenol über  $\text{ThO}_2$  bei 380—450° entstehen Phenyl- $\beta$ -naphthyläther, ein Phenyl- $\beta$ -naphthyl-oxyd und ein  $\beta$ -Dinaphthyl-oxyd vom Schmelzpunkt 157° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **155**, 261).  $\beta$ -Naphthol gibt beim Erhitzen mit Glycerin und 82%iger Schwefelsäure auf 150° eine Verbindung  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$  (s. S. 312) (BASF, D. R. P. 283066; *C.* **1915** I, 814; *Frdl.* **12**, 497). Liefert beim Erhitzen mit 2,4-Dioxy-benzhydrol und  $\text{ZnCl}_2$  auf 150° 6-Oxy-9-phenyl-1,2-benzo-xanthen (POPE, HOWARD, *Soc.* **97**, 82). Gibt beim Erhitzen mit Dibenzoylmethan in alkoh. Salzsäure im Rohr auf 100° 2,4-Diphenyl-5,6-benzo-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2395) (DECKER, BECKER, *B.* **47**, 2290). Bei der Einw. von HCN bei Gegenwart von Zinkchlorid in Chlorwasserstoff enthaltendem, trockenem Äther entsteht neben 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 285) eine stickstoffhaltige, in roten Nadeln krystallisierende Verbindung, die bis 280° nicht schmilzt (MANCHOT, *A.* **388**, 113). Liefert mit Phosgen in Benzol in Gegenwart von Chinolin (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* **382**, 256; EL., D. R. P. 224108; *C.* **1910** II, 518; *Frdl.* **10**, 1088) oder Dimethylanilin (BAYER & Co., D. R. P. 255942; *C.* **1913** I, 670; *Frdl.* **11**, 115) Kohlensäure- $\beta$ -naphthylester-chlorid. Gibt mit p-Methoxy-mandelsäurenitril in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad das Lacton der [4-Methoxy-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2605).  $\beta$ -Naphthol liefert mit  $\alpha$ -Chloracetessigsäureäthylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 3-Chlor-4-methyl-5,6-benzocumarin (DEY, *Soc.* **107**, 1629). Gibt mit Oxalessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 5,6-Benzo-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester (DEY). Kondensiert sich mit Aceton- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu 5,6-Benzo-cumarin-essigsäure-(4) (DEY). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphthol mit Anilin und Schwefel in Gegenwart von Jod auf ca. 190° entsteht 1,2-Benzo-phenthiazin (KNOLL & Co., D. R. P. 247186; *C.* **1912** II, 73; *Frdl.* **10**, 298). Liefert beim Erhitzen mit 1-Amino-anthrachinon und  $\text{ZnCl}_2$  auf 200—220° eine Verbindung  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ON}$  (s. bei 8,9-Benzoylen-1,2-benzo-acridin, Syst. No. 3196); analog entsteht mit 2-Amino-anthrachinon eine Verbindung  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ON}$  (s. bei 2-Amino-anthrachinon), mit 4-Chlor-1-amino-anthrachinon eine Verbindung  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ONCl}$  (s. bei 4-Chlor-1-amino-anthrachinon) (Höchster Farb., D. R. P. 265725; *C.* **1913** II, 1530; *Frdl.* **11**, 689); unterhalb 200° entsteht dagegen mit 4-Chlor-1-amino-anthrachinon in Gegenwart von  $\text{ZnCl}_2$  ein anderes Kondensationsprodukt (Höchster Farb., D. R. P. 269749; *C.* **1914** I, 590; *Frdl.* **11**, 690). Wärmetönung der Reaktion von  $\beta$ -Naphthol mit m- und p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid: SWIETOSLAWSKI, *Ж.* **45**, 1750; *C.* **1914** I, 652. Erhitzt man  $\beta$ -Naphthol mit Magnesium und versetzt mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , so entwickelt sich Äthan (ODDO, *G.* **41** I, 292). Geschwindigkeit der Reaktion von Natrium- $\beta$ -naphtholat mit Äthyl- und Propylenoxyd in Alkohol bei 70,4°: BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2123.

**Analytisches.**  $\beta$ -Naphthol gibt mit  $\text{TiOSO}_4$  in konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung, die beim Verdünnen der Lösung mit Eisessig unverändert bleibt (Unterschied gegen  $\alpha$ -Naphthol) (DENIGÈS, *C.* **1917** I, 606). Zum Nachweis mit Formaldehyd-Schwefelsäure nach POUGET (*Bull. des Sciences Pharmacologiques* **16**, 144; *C.* **1909** I, 1508) vgl. a. McCRAE, *C.* **1912** I, 95.  $\beta$ -Naphthol gibt beim Erwärmen mit wäßr. oder alkoh. Natronlauge und Chloroform eine Blaufärbung (FORMÁNEK, KNOP, *Fr.* **56**, 286). Absorptionsspektren der Färbungen, die

$\beta$ -Naphthol mit Furfur,  $\alpha$ -Methyl-furfur,  $\alpha$ -Oxymethyl-furfur, Rhamnose und Saccharose in Gegenwart von konz. Schwefelsäure gibt: MIDDENDORF, R. 38, 54. — Prüfung von  $\beta$ -Naphthol auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 434. — Zur jodometrischen Bestimmung von  $\beta$ -Naphthol vgl. WILKIE, C. 1911 I, 1656.

*Additionelle Verbindungen und Salze des  $\beta$ -Naphthols.*

Die Existenz folgender Verbindungen wurde durch thermische Analyse nachgewiesen: Verbindung mit Trimethylcarbinol  $C_{10}H_8O + 2C_4H_{10}O$ . F: 24° (KREMANN, WLK, M. 40, 209, 221). Bildet Eutektika mit Trimethylcarbinol bei 44° und 78 Gew.-% Trimethylcarbinol, mit  $\beta$ -Naphthol bei 23° und 48 Gew.-% Trimethylcarbinol. — Verbindung mit Acetamid  $C_{10}H_8O + C_4H_9ON$ . F: 63° (KREMANN, AUER, M. 39, 489). Bildet Eutektika mit  $\beta$ -Naphthol bei 61,4° und 25 Gew.-% Acetamid, mit Acetamid bei 53,3° und 52 Gew.-% Acetamid.

Verbindung von  $\beta$ -Naphthol mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{10}H_8O + C_6H_3O_3N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158–158,5° (SUDBOROUGH, BEARD, Soc. 99, 212). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol  $C_{10}H_8O + C_7H_5O_3N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 110° (S., B.). — Verbindungen mit 1.3.5-Trinitro-naphthalin:  $C_{10}H_8O + C_{10}H_6O_3N_3$ . Orangefarbene Nadeln. F: 142° (S., B.). —  $C_{10}H_8O + 2C_{10}H_6O_3N_3$ . Hellrote Prismen. F: 148° (S., B.). — Verbindung mit 1.3.6.8-Tetranitro-naphthalin  $C_{10}H_8O + C_{10}H_4O_4N_4$ . Orange-gelbe Nadeln. F: 190–200° (Zers.) (S., B.). — Verbindung mit Pikrinsäure  $C_{10}H_8O + C_6H_3O_3N_3$  (S. 640). Absorptionsspektrum in Aceton: FRANZEN, J. pr. [2] 98, 79.

Natrium- $\beta$ -naphtholat (S. 640). B. Durch Eindampfen einer Lösung von  $\beta$ -Naphthol und Natriumäthylat in Alkohol im Vakuum (COX, Soc. 113, 670). Ein durch Natriumchlorid verunreinigtes Präparat entsteht beim Aussalzen einer wäbr. Lösung von Natrium- $\beta$ -naphtholat durch NaCl (KÖNIG, D. R. P. 216596; C. 1910 I, 69; Frdl. 10, 176). —  $C_{10}H_7 \cdot O \cdot MgI$ . B. Aus Propylmagnesiumjodid und  $\beta$ -Naphthol in Benzol (TSCHELINZEW, Ж. 45, 874; C. 1914 I, 632). Bildungswärme: TSCH., Ж. 45, 1919; C. 1914 I, 1827. Wärmetönung der Addition von 1 und 2 Mol  $\beta$ -Naphthol in Benzol: TSCH.

*Umwandlungsprodukt von unbekannter Konstitution aus  $\beta$ -Naphthol.*

Verbindung  $C_{13}H_8O$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthol oder  $\beta$ -Naphthol mit Glycerin und 82%iger Schwefelsäure auf 150° (BASF, D. R. P. 283066; C. 1915 I, 814; Frdl. 12, 497). — Gelbes krystallinisches Pulver. F: ca. 152°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün. Unlöslich in Alkalien. Gibt beim Verschmelzen mit wäbriger oder alkoholischer Kalilauge einen violetten Küpenfarbstoff.

*Funktionelle Derivate des  $\beta$ -Naphthols.*

2-Methoxy-naphthalin, Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther,  $\beta$ -Naphthol-methyläther  $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 640). B. Durch Überleiten eines Gemisches von  $\beta$ -Naphthol und Methanol über  $ThO_2$  bei 400–420° (SABATIER, MAILHE, C. r. 151, 361). Aus  $\beta$ -Naphthol und Natrium-methylsodiazotat (THIELE, A. 376, 254). (Durch 36-stdg. Erhitzen von Kohlensäure-methylester- $\beta$ -naphthylester (EINHORN, B. 42, 2237); D. R. P. 224160; C. 1910 II, 518; Frdl. 10, 1090; EL., ROTHAUF, A. 382, 251). — F: 75° (EL., R.), 72° (S., M.). Kp: 271° (S., M.). Optische Eigenschaften der Krystalle: BOLLAND, M. 31, 410. Löslich in Trichloräthylen (GOWING-SOOPES, Analyst 35, 238). — Verbraucht bei der Brom-Titration in alkoh. Lösung bei 0° 1 Mol Brom (K. H. MEYER, LENHARDT, A. 398, 74). Bei der Nitrierung in essigsaurer Lösung bei einer 15° nicht übersteigenden Temp. wird als Hauptprodukt 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin neben wenig 6-Nitro-2-methoxy-naphthalin und sehr wenig 8-Nitro-2-methoxy-naphthalin erhalten (DAVIS, Chem. N. 74, 302). Liefert mit  $SCl_5$  in Chloroform Bis-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-sulfid (NOLAN, SMILES, Soc. 108, 345). Gibt mit Acetylchlorid und  $AlCl_3$  in Benzol den Methyläther des 1-Aceto-naphthols-(2), 1-Aceto-naphthol-(2),  $\beta$ -Naphthol und x,x-Diacetyl-naphthol-(2) (WITT, BRAUN, B. 47, 3225; vgl. FRIES, SCHIMMEL-SCHMIDT, B. 58, 2835).

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{11}H_{10}O + C_6H_3O_3N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 93,5° (SUDBOROUGH, BEARD, Soc. 99, 215). — Verbindung mit Pikrinsäure. Absorptionsspektrum in Aceton: FRANZEN, J. pr. [2] 98, 79.

2-Äthoxy-naphthalin, Äthyl- $\beta$ -naphthyl-äther,  $\beta$ -Naphthol-äthyläther  $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 641). B. Durch Überleiten eines Gemisches von  $\beta$ -Naphthol und Alkohol über  $ThO_2$  bei 420° (MAILHE, Ch. Z. 35, 486). Durch Einw. von N-Nitroso-benzolsulfonsäure-äthylamid auf  $\beta$ -Naphthol in alkoh. Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 224388; C. 1910 II, 609; Frdl. 10, 1216). — Thermische Analyse des binären Systems mit Cinnamylidenacetophenon: GIUA, G. 46 I, 297. — Gibt mit Oxalylchlorid in  $CS_2$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  Bis-[äthoxy-naphthyl]-keton und geringe Mengen des Lactons der [Oxy-naphthyl]-glyoxylsäure (GIUA, G. 47 I, 55).

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{11}H_7O + C_6H_3O_6N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 95° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 215). —  $C_{11}H_7O + 2C_6H_3O_6N_3$ . Gelbe Tafeln. F: 128° (S., B.). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol  $C_{12}H_7O + C_7H_5O_6N_3$ . Hellgelbe Nadeln. F: 72° (S., B.). — Verbindung mit Pikrinsäure. Absorptionsspektrum in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 79.

[ $\beta$ -Brom-äthyl]- $\beta$ -naphthyl-äther  $C_{11}H_7OBr = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  (S. 641). Zur Bildung vgl. a. WOHL, BERTHOLD, *B.* 43, 2179. — F: 96°.

Allyl- $\beta$ -naphthyl-äther  $C_{13}H_{13}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ . B. Aus Kalium- $\beta$ -naphtholat und Allylbromid in Aceton (CLAISEN, *B.* 45, 3158; D. R. P. 268099; *C.* 1914 I, 308; *Frdl.* 11, 181). — Schwach süßlich riechendes Öl. Unlöslich in Natronlauge. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck oder beim Erhitzen auf 210° 1-Allyl-naphthol-(2).

2-Phenoxy-naphthalin, Phenyl- $\beta$ -naphthyl-äther  $C_{16}H_{13}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_6H_5$  (S. 642). B. Durch Überleiten eines Gemisches von Phenol und  $\beta$ -Naphthol über  $ThO_2$  bei 380–450° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 155, 261). Durch Erhitzen von trockenem Kalium- $\beta$ -naphtholat in  $\beta$ -Naphthol mit Chlorbenzol unter Druck auf 200–220° (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 269543; *C.* 1914 I, 591; *Frdl.* 11, 183). — F: 46° (S., M., Fr. & Co.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{16}H_{13}O + 2C_6H_3O_6N_3$ . Hellgelbe Nadeln. F: 105,5° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 215).

Benzyl- $\beta$ -naphthyl-äther  $C_{17}H_{15}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (S. 642). B. Durch Erwärmen von  $\beta$ -Naphthol mit Natrium-benzylisodiazotat in alkoh. Lösung (THIELE, *A.* 376, 255). — F: 98°.

$\beta$ , $\beta$ -Dinaphthyläther  $C_{20}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7$  (S. 642). B. Durch Überleiten von  $\beta$ -Naphthol über  $ThO_2$  bei 440° (MAILHE, *Ch. Z.* 35, 486; vgl. a. SABATIER, MAILHE, *C. r.* 155, 262).

Äthylenglykol-mono- $\beta$ -naphthyläther,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[ $\beta$ -naphthoxy]-äthan  $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Man erhitzt  $\beta$ -Naphthol mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2117, 2135). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 76°.

Propylenglykol-mono- $\beta$ -naphthyläther,  $\alpha$  (oder  $\beta$ )-Oxy- $\beta$  (oder  $\alpha$ )-[ $\beta$ -naphthoxy]-propan  $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$  oder  $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphthol und Propylenoxyd in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2117, 2135). — Krystalle (aus Petroläther). F: 80–82°.

Essigsäure- $\beta$ -naphthylester,  $\beta$ -Naphthylacetat  $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 644). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und  $ZnCl_2$  auf 150–160° geringe Mengen 6-Acetonaphthol-(2) (WITT, BRAUN, *B.* 47, 3231). — Durch thermische Analyse wurde die Existenz einer Verbindung mit Trichloressigsäure nachgewiesen:  $C_{12}H_{10}O_2 + C_2HO_2Cl_3$ . Platten. F: 66,3° (KENDALL, BOOGE, *Am. Soc.* 38, 1720).

Oxalsäure-di- $\beta$ -naphthylester, Di- $\beta$ -naphthyl-oxalat  $C_{22}H_{14}O_4 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7$  (S. 644). B. Aus  $\beta$ -Naphthol und Oxalylchlorid in Gegenwart von Pyridin bei 0° (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* 37, 2718). — Nadeln (aus Eisessig). F: 188–189°. —  $C_{22}H_{14}O_4 + C_6H_6$ . Krystalle (aus Benzol); F: 146–147°.

Kohlensäure-methylester- $\beta$ -naphthylester, Methyl- $\beta$ -naphthyl-carbonat  $C_{13}H_{10}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$  (S. 645). B. Aus  $\beta$ -Naphthol und Chlorameisensäuremethylester in Pyridin (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 250; *El.*, D. R. P. 224160; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1090). — Nadeln (aus Gasolin + Äther). F: 42–43°. Kp: 297–303° (geringe Zersetzung). Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Gasolin.

Kohlensäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthylester]- $\beta$ -naphthylester  $C_{17}H_{21}O_3N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus Kohlensäure- $\beta$ -naphthylester-chlorid und  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 257; *El.*, D. R. P. 224108; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1089). — Gelbes Öl. — Gibt bei der Destillation im Vakuum [ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]- $\beta$ -naphthyl-äther. —  $C_{17}H_{21}O_3N + HCl$ . Nadeln (aus Aceton). F: 141°. Sehr leicht löslich in Wasser und Benzol, leicht in Aceton, unlöslich in Äther.

Kohlensäure- $\beta$ -naphthylester-chlorid, Chlorameisensäure- $\beta$ -naphthylester  $C_{11}H_9O_3Cl = C_{10}H_7 \cdot O \cdot COCl$ . B. Aus  $\beta$ -Naphthol und Phosgen in Benzol in Gegenwart von Chinolin (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 256; *El.*, D. R. P. 224108; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1088) oder in Gegenwart von Dimethylanilin (BAYER & Co., D. R. P. 255942; *C.* 1913 I, 670; *Frdl.* 11, 115). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65–66° (*El.*, R.), 57° (BAYER & Co.). Kp: 150–152° (*El.*, R.). Leicht löslich in Äther und Benzol (*El.*, R.).

Kohlensäure- $\beta$ -naphthylester-dimethylamid, Dimethyl-carbaminsäure- $\beta$ -naphthylester  $C_{15}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen des Chlormethylats (a. u.) in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 255942; *C.* 1913 I, 670; *Frdl.* 11, 115). — Krystalle (aus Benzol). F: 92°.

**Chlormethylat des Dimethyl-carbamidsäure- $\beta$ -naphthylester**  $C_{16}H_{18}O_2NCl = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot NCl(CH_3)_2$ . B. Aus Chlorameisensäure- $\beta$ -naphthylester und Trimethylamin in Benzol unter Kühlung (BAYER & Co., D. R. P. 255942; C. 1913 I, 870; *Frdl.* 11, 115). — Krystallinisches Pulver. — Beim Erhitzen der Suspension in Benzol entsteht Dimethyl-carbamidsäure- $\beta$ -naphthylester.

**Diglykolsäure-di- $\beta$ -naphthylester**  $C_{24}H_{26}O_6 = (C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)_2O$ . B. Aus Diglykolsäuredichlorid und  $\beta^2$ -Naphthol in Gegenwart von Dimethylanilin (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 223305; C. 1910 II, 349; *Frdl.* 10, 1085). — Krystalle (aus Benzol). F: 160°. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser und verd. Säuren.

**$\alpha,\gamma$ -Di- $\beta$ -naphthoxy-acetessigsäureäthylester**  $C_{26}H_{22}O_6 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Die Natriumverbindung entsteht in geringer Menge durch Einw. von Natrium auf  $\beta$ -Naphthoxy-essigsäureäthylester in Äther (JOHNSON, HILL, *Am.* 48, 305); die Reaktion wird durch Essigester katalysiert (J., H., *Am. Soc.* 85, 1027). — Das Natriumsalz liefert mit Thioharnstoff in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat 5- $\beta$ -Naphthoxy-6-oxo-2-thio-4- $\beta$ -naphthoxymethyl]-tetrahydropyrimidin (Syst. No. 3637).

**[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]- $\beta$ -naphthyl-äther,  $\alpha$ -[ $\beta$ -Naphthoxy]- $\beta$ -diäthylamino-äthan**  $C_{16}H_{21}ON = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus Kohlensäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthylester]- $\beta$ -naphthylester durch Destillation im Vakuum (EINHORN, ROTHLAUF, A. 362, 257). — Gelbliches Öl.  $Kp_{18}$ : 202°. —  $C_{16}H_{21}ON + HCl$ . Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 138° bis 139°. Leicht löslich in Wasser, Essigester und Benzol.

**[ $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -dimethylamino-propyl]- $\beta$ -naphthyl-äther,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[ $\beta$ -naphthoxy]- $\gamma$ -dimethylamino-propan**  $C_{15}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von Dimethylamin auf den  $\beta$ -Naphthyläther des Glycids (POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 228205; C. 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173; F., *Priv.-Mitt.*). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 81—82°;  $Kp_{16}$ : 217°.

**Trimethyl- $\beta$ -oxy- $\gamma$ -( $\beta$ -naphthoxy)-propyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_{16}H_{23}O_3N = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . Jodid  $C_{16}H_{23}O_3NI$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 204° (POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 228205; C. 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173). Sehr wenig löslich in Alkohol.

**Schwefligsäure-di- $\beta$ -naphthylester, Di- $\beta$ -naphthyl-sulfat**  $C_{20}H_{14}O_3S = (C_{10}H_7 \cdot O)_2SO$ . B. Durch Einw. von Thionylchlorid auf  $\beta$ -Naphthol in Gegenwart von Pyridin in Äther (RICHTER, B. 49, 2343; BASF, D. R. P. 303033; C. 1918 I, 499; *Frdl.* 13, 254). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 79° (R.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform, Äther und warmem Alkohol (R.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren in Glasgefäßen (R.). Sehr empfindlich gegen Wasser (R.; BASF).

**Phosphorsäure-phenylester- $\beta$ -naphthylester, Phenyl- $\beta$ -naphthyl-phosphat**  $C_{16}H_{13}O_4P = C_{10}H_7 \cdot O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Aus Phosphorsäure-phenylester- $\beta$ -naphthylester-chlorid durch Erhitzen mit Wasser (KIPPING, CHALLENGER, *Soc.* 99, 630). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — l-Menthylaminsalz. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 181—182°.  $[\alpha]_D^{20} = -15,5^\circ$  (in Methanol; c = 1,5). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — p-Toluidinsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163—164°. — Cinchoninsalz. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 178—181°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Cinchonidinsalz. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 196° bis 197° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 174—175°.  $[\alpha]_D^{20} = -108,6^\circ$  (in Methanol; c = 0,6). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther. — Brucinsalz. Krystallpulver (aus Essigester + Petroläther). Schmilzt je nach der Art der Vorbehandlung zwischen 65° und 160°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, heißem Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Strychninsalz. Nadeln (aus Essigester + Methanol). F: 142—143°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, schwer in Wasser.

**Phosphorsäure-phenylester- $\beta$ -naphthylester-chlorid**  $C_{16}H_{13}O_4ClP = C_{10}H_7 \cdot O \cdot PO(O \cdot C_6H_5)Cl$ . B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von  $\beta$ -Naphthol oder seinem Natriumsalz mit Phosphorsäure-phenylester-chlorid (KIPPING, CHALLENGER, *Soc.* 99, 629). — Zähflüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 286°. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser Phosphorsäure-phenylester- $\beta$ -naphthylester. Liefert mit l-Menthylamin beim Kochen in Äther zwei stereoisomere Phosphorsäure-phenylester- $\beta$ -naphthylester-l-menthylamide.

**Phosphorsäure-phenylester- $\beta$ -naphthylester-amid**  $C_{16}H_{14}O_4NP = C_{10}H_7 \cdot O \cdot PO(O \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von wäBr. Ammoniak auf Phosphorsäure-phenylester- $\beta$ -naph-



thylester-chlorid (KIPPING, CHALLENGER, *Soc.* 99, 635). — Tafeln (aus Alkohol). F: 152–153°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Äther, Petrol-äther und Wasser. Sehr beständig gegen Alkalien.

*Substitutionsprodukte des  $\beta$ -Naphthols.*

**1-Chlor-2-oxy-naphthalin, 1-Chlor-naphthol-(2)**  $C_{10}H_7OCl = C_{10}H_6Cl \cdot OH$  (*S.* 648).

*S.* 648, z. 12 v. u. nach „AUTHENRIETH“, schalte ein „*Ar.* 233, 35;“.

**Methyläther**  $C_{11}H_7OCl = C_{10}H_6Cl \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 648).

*S.* 648, Z. 2 v. u. nach „AUTHENRIETH“, schalte ein „*Ar.* 233, 34;“.

**Phosphorsäure-tris-[1-chlor-naphthyl-(2)-ester], Tris-[1-chlor-naphthyl-(2)]-phosphat**  $C_{30}H_{18}O_3Cl_3P = (C_{10}H_6Cl \cdot O)_3PO$  (*S.* 649). *B.* Entsteht in guter Ausbeute, wenn man zu 1-Chlor-naphthol-(2) in Xylol die berechnete Menge konz. Natronlauge zusetzt, bis zur Entwässerung destilliert und auf das trockne Natriumsalz des 1-Chlor-naphthols-(2) in Xylol  $POCl_3$  einwirken läßt (AGFA, D. R. P. 246871; *C.* 1913 I, 1875; *Frdl.* 10, 1084).

**1-Brom-2-oxy-naphthalin, 1-Brom-naphthol-(2)**  $C_{10}H_7OBr = C_{10}H_6Br \cdot OH$  (*S.* 650). Wird durch den 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-phenyläther des 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-chinols in absol. Äther zum 1-Brom-naphthyl-(2)-äther des 1-Brom-1.2-naphtho-chinols oxydiert (PUMMERER, *B.* 52, 1411). Liefert beim Erhitzen mit  $K_2CO_3$  und etwas Kupferpulver in Nitrobenzol auf 190–200° ein Dinaphthodioxin(?) vom Schmelzpunkt 184° bis 185° (GHOSH, *Soc.* 107, 1592). Beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 230° oder mit  $\beta$ -Naphthol und methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbade entsteht  $\beta$ -Dinaphthol (HINSBERG, *B.* 48, 2095). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{10}H_7OBr + C_6H_2O_6N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 148° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 212).

**1.6-Dibrom-2-oxy-naphthalin, 1.6-Dibrom-naphthol-(2)**  $C_{10}H_6OBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot OH$  (*S.* 652). *B.* Durch Einw. von Brom auf Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid in Eisessig (NOLAN, SMILES, *Soc.* 101, 1423).

**Methyläther, 1.6-Dibrom-2-methoxy-naphthalin**  $C_{11}H_8OBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 652). *B.* Durch Einw. von Brom auf Bis-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-sulfid in Eisessig (NOLAN, SMILES, *Soc.* 103, 345). — F: 100°.

**Äthyläther, 1.6-Dibrom-2-äthoxy-naphthalin**  $C_{12}H_{10}OBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 652). *B.* Neben 1.6.x-Tribrom-2-äthoxy-naphthalin bei der Einw. eines Überschusses von Brom auf 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302).

**1.6.x-Tribrom-2-äthoxy-naphthalin**  $C_{11}H_9OBr_3 = C_{10}H_4Br_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben 1.6-Dibrom-2-äthoxy-naphthalin bei der Einw. eines Überschusses von Brom auf 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302). — F: 128°.

**1-Nitro-2-oxy-naphthalin, 1-Nitro-naphthol-(2)**  $C_{10}H_7O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$  (*S.* 653). *B.* Beim Erhitzen von 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin mit alkoh. Kalilauge (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302). — Monokline Krystalle (D.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 362).

**1-Nitro-2-methoxy-naphthalin**  $C_{11}H_9O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 653). *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Nitrierung von 2-Methoxy-naphthalin in essigsaurer Lösung bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur, neben 8-Nitro-2-methoxy-naphthalin und 6-Nitro-2-methoxy-naphthalin (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302). Durch vorsichtiges Erhitzen des Nitrats des 1-Benzolazo-naphthol-(2)-methyläthers (CHARRIER, FERRERI, *G.* 43 II, 156). — Triklone Krystalle (D.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 362). F: 126° (D.), 127–128° (CH., F.). — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in sodaalkal. Lösung 3-Nitro-4-methoxy-phthalsäure, 2-Nitro-3-methoxy-benzoesäure und Phthalsäure (CATN, SIMONSEN, *Soc.* 105, 164). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1-Amino-naphthol-(2)-methyläther (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302). Bei der Einw. von 1 Mol Brom entsteht 6-Brom-1-nitro-2-methoxy-naphthalin (D.). Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 0° entsteht ein Gemisch von 1.6-Dinitro-2-methoxy-naphthalin und 1.8-Dinitro-2-methoxy-naphthalin (D.; vgl. a. CH., F.). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht 1-Nitro-naphthol-(2), beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160° 1-Nitro-2-amino-naphthalin (D.).

**1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin**  $C_{11}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 653). *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen des Nitrats des 1-Benzolazo-naphthol-(2)-äthyläthers (CHARRIER, FERRERI, *G.* 43 II, 156). — Rhombische Krystalle (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 362). F: 104–105° (CH., F.). — Bei Einw. der äquimolekularen Menge Brom entsteht 6-Brom-1-nitro-2-äthoxy-naphthalin, bei Einw. von überschüssigem Brom 1.6-Dibrom-2-äthoxy-naphthalin und 1.6.x-Tribrom-2-äthoxy-naphthalin (D.).

**1-Nitro-2-propyloxy-naphthalin**  $C_{13}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei vorsichtigem Schmelzen des Nitrats des 1-Benzolazo-naphthol-(2)-propyläthers (CHARRIER, *G.* 46 I, 410). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Äther, Chloro-

form und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung 1-Amino-naphthol-(2)-propyläther.

**1-Nitro-2-isopropoxy-naphthalin**  $C_{13}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_3H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei vorsichtigem Schmelzen des Nitrats des 1-Benzolazo-naphthol-(2)-isopropyläthers (CHARRIER, *G.* 46 I, 413). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 63°. — Färbt sich im Licht rot. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung 1-Amino-naphthol-(2)-isopropyläther.

**1-Nitro-2-isobutyloxy-naphthalin**  $C_{14}H_{15}O_3N = O_2N \cdot C_4H_9 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei vorsichtigem Schmelzen des Nitrats des 1-Benzolazo-naphthol-(2)-isobutyläthers (CHARRIER, *G.* 46 I, 415). — Strohgelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 71—72°. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung 1-Amino-naphthol-(2)-isobutyläther.

**4-Nitro-2-oxy-naphthalin, 4-Nitro-naphthol-(2)**  $C_{10}H_7O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Nitro-1-diazo-naphthol-(2)  $C_{10}H_5O_3N_3$  (Syst. No. 2199) durch Kochen mit Alkohol, auch in Gegenwart von Kupfer-, Zink- oder Aluminiumpulver, oder durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure in wäßrig-alkoholischer Lösung (MORGAN, EVENS, *Soc.* 115, 1132). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 120°. Löst sich in wäßr. Alkalien mit roter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in 50%igem Alkohol 4-Amino-naphthol-(2).

**4-Nitro-2-methoxy-naphthalin**  $C_{11}H_9O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_8 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Nitro-naphthols-(2) und Dimethylsulfat in siedendem Xylol (MORGAN, EVENS, *Soc.* 115, 1133). — Braune Nadeln (aus Benzol + Alkohol). *F.*: 100—103°.

**6-Nitro-2-methoxy-naphthalin**  $C_{11}H_9O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_8 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Nitrierung von 2-Methoxy-naphthalin in essigsaurer Lösung unterhalb 15°, neben viel 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin und wenig 8-Nitro-2-methoxy-naphthalin (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302). — *F.*: 134°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 6-Amino-naphthol-(2)-methyläther. Beim Nitrieren bei 0° entsteht 1,6-Dinitro-2-methoxy-naphthalin.

**8-Nitro-2-methoxy-naphthalin**  $C_{11}H_9O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_8 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei der Nitrierung von 2-Methoxy-naphthalin in essigsaurer Lösung bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur, neben viel 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin und wenig 6-Nitro-2-methoxy-naphthalin (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302). — *F.*: 69°. — Beim Nitrieren bei 0° entsteht 1,8-Dinitro-2-methoxy-naphthalin.

**6-Brom-1-nitro-2-oxy-naphthalin, 6-Brom-1-nitro-naphthol-(2)**  $C_{10}H_6O_3NBr = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$  (*S.* 655). *B.* Aus 6-Brom-1-nitro-2-äthoxy-naphthalin durch Einw. von alkoh. Kalilauge (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302). — *F.*: 122°.

**6-Brom-1-nitro-2-methoxy-naphthalin**  $C_{11}H_9O_3NBr = O_2N \cdot C_{10}H_8Br \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302). — *F.*: 152°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160° 6-Brom-1-nitro-2-amino-naphthalin.

**6-Brom-1-nitro-2-äthoxy-naphthalin**  $C_{12}H_{10}O_3NBr = O_2N \cdot C_{10}H_8Br \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302). Durch Äthylierung von 6-Brom-1-nitro-naphthol-(2) (D.). — Triklone Krystalle (D.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 362). *F.*: 141°. — Liefert mit alkoh. Kalilauge 6-Brom-1-nitro-naphthol-(2). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160° 6-Brom-1-nitro-2-amino-naphthalin.

**1,6-Dinitro-2-oxy-naphthalin, 1,6-Dinitro-naphthol-(2)**  $C_{10}H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot OH$  (*S.* 655). *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf eine Aufschwemmung von Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid in Essigsäure; die Ausbeute ist bei 55° besser als bei 0° (HUTCHINSON, SMILES, *Soc.* 105, 1749).

**1,6-Dinitro-2-methoxy-naphthalin, 1,6-Dinitro-naphthol-(2)-methyläther**  $C_{11}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 656). *B.* Beim Nitrieren von 6-Nitro-2-methoxy-naphthalin bei 0° (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302). Neben 1,8-Dinitro-2-methoxy-naphthalin beim Behandeln von 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 0° (D.; vgl. a. CHARRIER, FERRERI, *G.* 43 II, 157, 223; 43 II, 123). — Rhombische Krystalle (D.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 362). *F.*: 198° (D.). — Läßt sich in 1,6-Dinitro-2-amino-naphthalin überführen (D.).

**1,8-Dinitro-2-methoxy-naphthalin**  $C_{11}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 8-Nitro-2-methoxy-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 0° (DAVIS, *Chem. N.* 74, 302). Neben 1,6-Dinitro-2-methoxy-naphthalin beim Behandeln von 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 0° (D.). — *F.*: 190°. — Läßt sich in 1,8-Dinitro-2-amino-naphthalin überführen.

*Schwefelanalogen des  $\beta$ -Naphthols und seine Derivate.*

**2-Mercapto-naphthalin, Thio- $\beta$ -naphthol,  $\beta$ -Naphthylmercaptan**  $C_{10}H_7S = C_{10}H_7 \cdot SH$  (*S.* 657). *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Reduktion von  $\beta$ -Naphthalin-

sulfochlorid in alkoh. Schwefelsäure bei 20° (FICHTER, TAMM, B. 43, 3034). Aus  $\beta$ -Naphthalinsulfonyl-d-alaninäthylester durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid (E. FISCHER, B. 48, 98). — Zur Darst. aus  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid vgl. a. ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 755. — Beim Sättigen der Lösung in Eisessig mit Chlor und Fällen mit Wasser entsteht  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid (Z., Et.). Mit den berechneten Mengen Chlor in trockenem Chloroform entstehen  $\beta$ -Naphthylschwefelchlorid und 1-Chlor-naphthyl-(2)-schwefelchlorid (Z., Et.). Blei- $\beta$ -naphthylmercaptid gibt mit 1,4-Dibrom-benzol bei 225° [4-Brom-phenyl]- $\beta$ -naphthyl-sulfid und Dithiohydrochinon-di- $\beta$ -naphthyläther (BOURGOIS, FOUASSIN, Bl. [4] 9, 943; R. 30, 436).

**Methyl- $\beta$ -naphthyl-sulfid**  $C_{11}H_{10}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus Dimethyl- $\beta$ -naphthyl-sulfoniumchlorid beim Aufbewahren (KEHRMANN, SAVA, B. 45, 2898). Beim Kochen oder Eindunsten der wäßr. Lösung von Dimethyl- $\beta$ -naphthyl-sulfoniumhydroxyd (K., S.). — Unangenehm riechende Blättchen (aus Eisessig). F: 63—64°. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser.

**Dimethyl- $\beta$ -naphthyl-sulfoniumhydroxyd**  $C_{12}H_{14}OS = C_{10}H_7 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 657). Beim Kochen oder Eindunsten der wäßr. Lösung entsteht Methyl- $\beta$ -naphthyl-sulfid (KEHRMANN, SAVA, B. 45, 2898). — Chlorid. Zerfließliche Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren in Methyl- $\beta$ -naphthyl-sulfid und Methylchlorid. — Perchlorat. Nadeln. F: 151° bis 153°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $C_{12}H_{13}S \cdot Cl + HgCl_2$ . Nadeln (aus Wasser). F: 114—116° (Zers.).

**[4-Brom-phenyl]- $\beta$ -naphthyl-sulfid**  $C_{16}H_{11}BrS = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4Br$ . B. Aus 1,4-Dibrom-benzol und Blei- $\beta$ -naphthylmercaptid bei 225° (BOURGOIS, FOUASSIN, Bl. [4] 9, 943; R. 30, 436). — Krystalle (aus Äther). F: 114,5°. Kp<sub>14</sub>: 253°. Löslich in Äther und CS<sub>2</sub>, schwer löslich in Alkohol.

**$\alpha$ -[ $\beta$ -Naphthylmercapto]- $\alpha$ -phenyl-äthylen,  $\alpha$ -[ $\beta$ -Naphthylmercapto]-styrol**  $C_{18}H_{14}S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -[ $\beta$ -Naphthylmercapto]-zimtsäure im Vakuum (RUHEMANN, B. 47, 125). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 84—85°. Kp<sub>12</sub>: 238—239°.

**$\beta$ -Naphthylmercapto-essigsäure, S- $\beta$ -Naphthyl-thioglykolsäure**  $C_{12}H_{10}O_2S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von Thio- $\beta$ -naphthol und Chloressigsäure in alkalischer Lösung (FRIEDLÄNDER, WOROSHOW, A. 388, 14). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 91°. Kaum löslich in Wasser, schwer in Ligroin, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — Gibt mit Chlorsulfonsäure in Chloroform 3-Oxy-4,5-benzo-thionaphthen. —  $Ba(C_{12}H_9O_2S)_2 + H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**$\beta$ -Naphthylchlormercaptan,  $\beta$ -Naphthylschwefelchlorid**  $C_{10}H_7ClS = C_{10}H_7 \cdot SCl$ . B. Aus  $\beta$ -Naphthylmercaptan und der berechneten Menge Chlor in trockenem Chloroform (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 756). — Gelbrotes Krystallpulver. F: 50—60°. — Entfärbt sich beim Aufbewahren rasch unter Bildung von  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthyldisulfid und anderen Produkten. Gibt mit Alkali, Alkohol, Aceton,  $\beta$ -Naphthol oder Anilin  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthyldisulfid.

**$\beta$ -Naphthylthiosulfoxylsäure**  $C_{10}H_8S_2 = C_{10}H_7 \cdot S \cdot SH$ . B. Man erhitzt äquimolekulare Mengen von  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthyldisulfid, krystallinischem Natriumsulfid und Schwefel auf 80° und zersetzt das beim Abkühlen sich abscheidende Natriumsalz mit Salzsäure (WHITE, Soc. 113, 608). — Bleisalz. Orange. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von PbS. Beim Kochen mit Alkohol entsteht neben PbS  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthyldisulfid.

**$\beta$ - $\beta$ -Dinaphthyldisulfid**  $C_{20}H_{14}S_2 = C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7$  (S. 663). B. Durch Einw. von Bromwasserstoff auf  $\beta$ -Naphthalinsulfinsäure in Gegenwart von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in siedendem Eisessig (FRIES, SCHÜRMANN, B. 47, 1202). Bei der elektrolytischen Reduktion von  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid in alkoh. Schwefelsäure bei 20° (FICHTER, TAMM, B. 43, 3034). Aus  $\beta$ -Naphthylchlormercaptan beim Aufbewahren oder bei Einw. von Alkali, Alkohol, Aceton, Anilin oder  $\beta$ -Naphthol (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 756). — Beim Aufbewahren einer Lösung in Eisessig und Benzol in Gegenwart von Jod im direkten Sonnenlicht entsteht Naphthianthren  $C_{20}H_{12}S_2$  (HINSBERG, B. 45, 2338). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthyl-disulfid, krystallinischem Natriumsulfid und Schwefel auf 80° entsteht das Natriumsalz der  $\beta$ -Naphthylthiosulfoxylsäure (WHITE, Soc. 113, 608).

**Phenyl- $\beta$ -naphthyl-disulfon**  $C_{16}H_{12}O_4S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\beta$ -naphthalinsulfinsäurem Natrium und Benzolsulfochlorid in wäßr. Soda enthaltender Lösung oder analog aus benzolsulfinsäurem Natrium und  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid (HINSBERG, B. 49, 2593). Wurde nicht ganz rein erhalten. — Nadeln (aus Eisessig). F: 166°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich in Eisessig, schwer in Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schmutzig-violette Färbung.

**Methyl-[1-ohlor-naphthyl-(2)]-sulfon**  $C_{11}H_{10}O_2ClS = C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der 1-Chlor-naphthalin-sulfinsäure-(2) (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 758). — Nadeln aus Methanol). F: 139—140°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

[1-Chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-aceton, [1-Chlor-naphthyl-(2)-aceton]-sulfid  $C_{10}H_7OClS = C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid mit Aceton (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 766). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 70—71°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzin. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 202°.

[1-Chlor-naphthyl-(2)]-rhodanid  $C_{10}H_7NClS = C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot CN$ . B. Durch Einw. von KCN auf [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid in Eisessig (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 767). — Krystallwarzen (aus Benzin). F: 118—119°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol und Benzin.

1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2)-methylester  $C_{11}H_9OClS = C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid und  $CH_3 \cdot ONa$  in Hexan (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 757). — Unbeständiges Öl. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft unter Bildung von Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfid und Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfoxyd. Gibt mit konz. Salzsäure [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid.

Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfid  $C_{20}H_{13}Cl_2S_2 = C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6Cl$ . B. Aus 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2)-anhydrid bei gelindem Erwärmen mit 1 n-Natronlauge (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 758). Beim Aufbewahren von 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2)-methylester an der Luft (Z., Et.). Beim Erhitzen von Imino-bis-[1-chlor-naphthylsulfid-(2)] oder Methylimino-bis-[1-chlor-naphthylsulfid-(2)] mit konz. Salzsäure (Z., Et.). — Blättchen (aus Eisessig). F: 141—142°. Ziemlich löslich in Benzol, weniger in Eisessig und Alkohol.

Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfoxyd  $C_{20}H_{13}O_2Cl_2S_2 = C_{10}H_6Cl \cdot SO \cdot SO \cdot C_{10}H_6Cl$ . B. Aus dem Silbersalz der 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2) und [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid in siedendem Benzol (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 759). Durch Kochen von 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2)-anhydrid in Eisessig (Z., Et.). Beim Aufbewahren von 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2)-methylester an der Luft (Z., Et.). Beim Erhitzen von Imino-bis-[1-chlor-naphthylsulfid-(2)] oder Methylimino-bis-[1-chlor-naphthylsulfid-(2)] mit konz. Salzsäure (Z., Et.). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 152—153°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Eisessig und Benzin, schwer in Alkohol. — Macht aus KI in Eisessig Jod frei. Beim Kochen mit Alkali entstehen Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfid und 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2).

1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2)-anhydrid  $C_{20}H_{12}OCl_2S_2 = (C_{10}H_6Cl \cdot S)_2O$ . B. Man schüttelt [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid in Benzin mit Sodalösung (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 757). — Hellgelbe Krystalle (aus Toluol). F: 149° (unter Schwärzung). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt mit  $PCl_5$  [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid. Beim Erwärmen mit Alkali entstehen Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfid und 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2). Liefert beim Kochen mit Eisessig Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfid und Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfoxyd.

[1-Chlor-naphthyl-(2)]-chlormercaptan, [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid  $C_{10}H_6Cl_2S = C_{10}H_6Cl \cdot SCl$ . B. Aus  $\beta$ -Naphthylmercaptan und der berechneten Menge Chlor in trockenem Chloroform (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 756). — Gelbrote Krystalle (aus Hexan). F: 74—75°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, weniger in Benzin und Hexan. — Wird durch Salpetersäure, noch leichter durch Chlor in Eisessig zu 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2)-chlorid oxydiert. Bei der Einw. von Wasser, Alkohol,  $Na_2CO_3$ -Lösung oder verd. Alkalilauge entsteht 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2)-anhydrid. Gibt in äther. Lösung mit wäsr. Ammoniak [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelamid. Beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die äther. Lösung entsteht Imino-bis-[1-chlor-naphthylsulfid-(2)]. Liefert mit Natriummethylat in Hexan 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2)-methylester. Gibt beim Kochen mit  $\alpha$ -Naphthol in Benzol [1-Chlor-naphthyl-(2)]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid; reagiert analog mit  $\beta$ -Naphthol und Resorcin. Beim Erhitzen mit Aceton entsteht [1-Chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-aceton. Gibt mit KCN in Eisessig [1-Chlor-naphthyl-(2)]-rhodanid. Liefert mit dem Silbersalz der 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2) in siedendem Benzol Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfoxyd. Mit Methylamin entstehen je nach den Bedingungen [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelmethylamid oder Methylimino-bis-[1-chlor-naphthylsulfid-(2)], mit Dimethylamin [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefeldimethylamid. Beim Erwärmen von [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid mit Anilin in Benzol entsteht [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelanilid; analog verläuft die Reaktion mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin in Benzol, während in Eisessig mit  $\alpha$ -Naphthylamin 1.3-Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-4-amino-naphthalin, mit  $\beta$ -Naphthylamin 1-[1-Chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-2-amino-naphthalin entsteht.

S-[1-Chlor-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin, [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelamid  $C_{10}H_7NClS = C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von wäsr. Ammoniak auf [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid in Äther (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 759). — Nadeln (aus

<sup>1)</sup> Vgl. S. 148 Anm. 1.

Benzin). Färbt sich bei 95° rot, zersetzt sich bei 105—110°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Benzin. — Gibt mit konz. Salzsäure in der Kälte [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid, mit verd. Salzsäure oder Eisessig Imino-bis-[1-chlor-naphthylsulfid-(2)].

**N-Methyl-S-[1-chlor-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin**, [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelmethylamid  $C_{11}H_{10}NClS = C_{10}H_9Cl \cdot S \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Man läßt eine Lösung von 2 g [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid in 20 cm<sup>3</sup> Äther zu 3 cm<sup>3</sup> 30%iger Methylamin-Lösung fließen (ZINCKE, EISMAYER, *B.* 51, 761). — Blättchen (aus verd. Methylalkohol). *F.*: 89° bis 90°. Leicht löslich in Benzol und Äther, ziemlich leicht in Alkohol. — Gibt mit konz. Salzsäure [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid, mit verd. Salzsäure Methylimino-bis-[1-chlor-naphthylsulfid-(2)] und 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2)-anhydrid.

**N.N-Dimethyl-S-[1-chlor-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin**, [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefeldimethylamid  $C_{12}H_{12}NClS = C_{10}H_9Cl \cdot S \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid und Dimethylamin (ZINCKE, EISMAYER, *B.* 51, 753). — Rotes Öl.

**Imino-bis-[1-chlor-naphthylsulfid-(2)]**  $C_{20}H_{18}NCl_2S_2 = (C_{10}H_9Cl \cdot S)_2NH$ . *B.* Aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelamid durch Einw. von verd. Salzsäure oder Eisessig in der Kälte (ZINCKE, EISMAYER, *B.* 51, 760). Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Lösung von [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid (*Z.*, *Er.*). — Krystallpulver. *F.*: 213—214°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in siedendem Xylol und siedendem Tetrachloräthan. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauschwarzer Farbe (*Zers.*). Beständig gegen konz. Salzsäure in der Kälte; beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entstehen Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfid und Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfoxyd.

**Methylimino-bis-[1-chlor-naphthylsulfid-(2)]**  $C_{21}H_{19}NCl_2S_2 = (C_{10}H_9Cl \cdot S)_2N \cdot CH_3$ . *B.* Zu einer Lösung von 2 g [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid in 40 cm<sup>3</sup> Äther läßt man 3 cm<sup>3</sup> 30%ige Methylamin-Lösung fließen (ZINCKE, EISMAYER, *B.* 51, 761). Durch Einw. von verd. Salzsäure auf [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelmethylamid (*Z.*, *Er.*). — Blättchen (aus Benzol-Benzin). *F.*: 177—178°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Äther, Eisessig. — Beständig gegen kalte konzentrierte Salzsäure. Gibt mit konz. Salzsäure in der Wärme Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfid und Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfoxyd. Wird beim Kochen mit Eisessig unter Bildung von Methylamin und Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfid zersetzt.

## 2. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O$ .

1. **2-Oxy-1-methyl-naphthalin**, **1-Methyl-naphthol-(2)**  $C_{11}H_{10}O = CH_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$  (*S.* 664). Geht bei mehrjährigem Aufbewahren im Dunkeln teilweise in 1-Methyl-1,2-naphthochinol über (FRIES, *B.* 47, 1193). Gibt mit gelinde wirkenden Oxydationsmitteln, wie salpetriger Säure, Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung oder Eisenchlorid, Dehydro-1-methyl-naphthol-(2) (*s. u.*) (PUMMERER, CHERBULIEZ, *B.* 47, 2968; vgl. a. FRIES, LOHMANN, *B.* 54, 2912 Anm. 2).

Verbindung  $C_{22}H_{18}O_2$ , „Dehydro-1-methyl-naphthol-(2)“. Ist identisch mit der von FRIES, HÜBNER (*B.* 39, 446) als Naphthochinon-(1,2)-methid-(1) (*Hptw. Bd. VII, S. 401*) aufgefaßten Verbindung (PUMMERER, CHERBULIEZ, *B.* 47, 2959; FRIES, LOHMANN, *B.* 54, 2912 Anm. 2). Besitzt nach der kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol und Nitrobenzol das obiger Formel entsprechende Mol.-Gew. (*P.*, *Ch.*). — *B.* Aus 1-Methyl-naphthol-(2) durch Einw. von  $NaNO_2$  in Eisessig (*F.*, *H.*; vgl. *P.*, *Ch.*); durch Einw. von 1 Äquivalent Kaliumferricyanid in schwach alkalischer Lösung in Gegenwart von NaCl (*P.*, *Ch.*); durch Einw. von  $FeCl_3$  auf die Suspension in Wasser (*P.*, *Ch.*). — Prismen (aus Essigester). *F.*: 133—134° (*P.*, *Ch.*). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die schnell in Grün und schließlich in Braun übergeht (*P.*, *Ch.*). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 1-Methyl-naphthol-(2) quantitativ zurück (*F.*, *H.*). Gibt beim Kochen in Xylol oder Eisessig 1-Methyl-naphthol-(2) und eine Verbindung  $C_{22}H_{18}O_2$  (*s. u.*) (*P.*, *Ch.*, *B.* 52, 1397). Liefert mit Triphenylchlormethan in Gegenwart von Kupfer in siedendem Benzol [1-Methyl-naphthyl-(2)]-triphenylmethyl-äther (*P.*, *Ch.*).

Verbindung  $C_{22}H_{18}O_2$ . *B.* Durch Kochen von Dehydro-1-methyl-naphthol-(2) (*s. o.*) in Xylol oder Eisessig (PUMMERER, CHERBULIEZ, *B.* 52, 1397). Durch Oxydation von  $\alpha,\beta$ -Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äthan mit Kaliumferricyanid in schwach alkalischer Lösung (*P.*, *Ch.*). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 143° (korr.). Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol: *P.*, *Ch.* — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig  $\alpha,\beta$ -Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äthan. — Phenylhydrazon  $C_{28}H_{22}ON_2$ . Gelbrote Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 233° (korr.).

**2-Methoxy-1-methyl-naphthalin**  $C_{11}H_{12}O = CH_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 665). B. Zur Bildung aus 2-Oxy-1-methyl-naphthalin und Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (FRIES, HÜBNER, B. 39, 442) vgl. SCHOLL, NEUBERGER, M. 33, 518. — F: 41—42° (MAUTHNER, J. pr. [2] 95, 58).  $Kp_{760}$ : 162—163° (SCH., N.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (M.). Flüchtigt mit Wasserdampf (M.).

**2-Methoxy-1-ohlmethyl-naphthalin**  $C_{11}H_{12}OCl = CH_3Cl \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol in Benzol durch Einw. von Chlorwasserstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 20, 674). — Feste Masse.

**6-Brom-2-oxy-1-methyl-naphthalin, 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2)**  $C_{11}H_9OBr = CH_3 \cdot C_{10}H_6Br \cdot OH$  (S. 666). Geht bei mehrjährigem Aufbewahren im Dunkeln zum geringen Teil in 6-Brom-1-methyl-1,2-naphthochinol über (FRIES, B. 47, 1195). Gibt mit gelinde wirkenden Oxydationsmitteln, wie salpetriger Säure oder Kaliumferricyanid in alkal. Lösung, Dehydro-6-brom-1-methyl-naphthol-(2) vom Schmelzpunkt 119° (s. u.) (PUMMERER, CHERBULIEZ, B. 47, 2974).

Verbindung  $C_{22}H_{16}O_2Br_2$ , „Dehydro-6-brom-1-methyl-naphthol-(2) vom Schmelzpunkt 119°“. B. Aus 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2) durch Einw. von 1 Äquivalent Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge (PUMMERER, CHERBULIEZ, B. 47, 2971) oder durch Einw. von salpetriger Säure (P., CH.). — Gelbe Prismen (aus Aceton + Wasser). F: 119—120°. — Geht beim Aufbewahren oder beim Behandeln mit Aceton in die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 144° (s. u.) über.

Verbindung  $C_{22}H_{16}O_2Br_2$ , „Dehydro-6-brom-1-methyl-naphthol-(2) vom Schmelzpunkt 144°“. Ist identisch mit der von FRIES, HÜBNER (B. 39, 451) als 6-Brom-naphthochinon-(1,2)-methid-(4) (Hptw. Bd. VII, S. 401) aufgeführten Verbindung (PUMMERER, CHERBULIEZ, B. 47, 2963, 2972). Besitzt nach der kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol das obiger Formel entsprechende Mol.-Gew. — B. Aus der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 119—120° (s. o.) beim Aufbewahren oder Behandeln mit Aceton (P., CH., B. 47, 2972; 52, 1399). — Gelbe Blättchen (aus Aceton + Wasser). F: 144°. — Liefert beim Kochen in Xylol neben 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2) eine Verbindung  $C_{22}H_{14}O_2Br_2$  (s. u.).

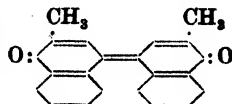
Verbindung  $C_{22}H_{14}O_2Br_2$ . B. Beim Kochen von Dehydro-6-brom-1-methyl-naphthol-(2) vom Schmelzpunkt 144° (s. o.) in Xylol (PUMMERER, CHERBULIEZ, B. 52, 1399). Durch Oxydation von  $\alpha,\beta$ -Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-äthan mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung (P., CH.). — Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 177° (korr.). Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol: P., CH. Löslich in der Wärme in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zuerst gelb und färbt sich allmählich rotbraun. — Die Lösungen in Aceton oder Pyridin entfärben Permanganatlösung. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig  $\alpha,\beta$ -Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-äthan. — Phenylhydrazon  $C_{28}H_{20}ON_2Br_2$ . Rotbraune Nadelchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 237—238° (korr.).

**2. 4-Oxy-1-methyl-naphthalin, 4-Methyl-naphthol-(1)**  $C_{11}H_{10}O = CH_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ . B. Aus 4-Amino-1-methyl-naphthalin durch Diazotieren und Erhitzen in schwefelsaurer Lösung (LESSER, A. 402, 24). — Nadeln von charakteristischem Geruch (aus Benzin). F: 84—85°. Löslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

**3. 1-Oxy-1-methyl-naphthalin,  $\alpha$ -Naphthyl-carbinol**  $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 667). B. Man erhitzt  $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid mit Polyoxymethylen in Äther und zersetzt das Reaktionsprodukt mit kalter verdünnter Salzsäure (BOURQUELOT, BRIDEL, C. r. 186, 323; C. 1919 III, 94). — Krystalle (aus Alkohol). F: 59°.  $Kp_{15}$ : 163—166°. Sehr wenig löslich in Wasser.

**Bis-[ $\alpha$ -naphthyl-methyl]-äther, symm.-Di- $\alpha$ -naphthyl-dimethyläther**  $C_{22}H_{18}O = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus symm. Dichlordimethyläther und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid (ZELTNER, TARASSOFF, B. 43, 943). — Krystalle (aus Benzol). F: 117°.

**4. 1-Oxy-2-methyl-naphthalin, 2-Methyl-naphthol-(1)**  $C_{11}H_{10}O = CH_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ . Die Verbindung des Hauptverkes S. 667, ist nach LESSER (A. 402, 8) zu streichen. — B. Aus 1-Amino-2-methyl-naphthalin durch Diazotieren und Verkochen in schwefelsaurer Lösung in  $CO_2$ -Atmosphäre (L., A. 402, 42). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61°. Färbt sich an der Luft rasch rötlich. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, beim Verdünnen wird die Lösung rosa (L.; vgl. ALBERTI, A. 450, 310 Anm.). — Gibt mit Oxydationsmitteln, am besten mit  $CrO_3$  in Eisessig, Dimethyldinaphthon der nebenstehenden Formel.



3. Oxy-Verbindungen  $C_{12}H_{12}O$ .

1. **1'-Oxy-1-äthyl-naphthalin, Methyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol**  $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ .

a) **Links-drehendes Methyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol**  $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus dem sauren Phthalsäureester durch Spaltung mit Brucin oder Strychnin und Verseifung des erhaltenen rechts-drehenden Esters (PICKARD, KENYON, *Soc.* 105, 1126). — Nadeln. F: 47°.  $Kp_{11}$ : 166°. D; zwischen 14° (1,1190) und 138° (1,0167): P., K.  $[\alpha]_D^{20}$  (unterkühlt): -0,79° (P., K.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 10° und 188° und der Lösungen in Chloroform, Äthylenbromid, Alkohol, Aceton,  $CS_2$ , Benzol und Pyridin: P., K.

Acetat  $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus links-drehendem Methyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol und Acetanhydrid (KENYON, PICKARD, *Soc.* 105, 2664). — D; zwischen 16° (1,4071) und 138° (1,0019): K., P.  $[\alpha]_D^{20}$ : -32,28° (K., P.). Rotationsdispersion zwischen 20° und 180°: K., P.

b) **Inaktives Methyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol**  $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus Acetaldehyd und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid (PICKARD, KENYON, *Soc.* 105, 1126). — Nadeln (aus Petroläther). F: 66°.  $Kp_{15}$ : 178°.

2. **4-Oxy-1.6-dimethyl-naphthalin, 4.7-Dimethyl-naphthol-(1)**  $C_{12}H_{12}O = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 1.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(4) mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* 52, 351; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* 1917 II, 713; *Frdl.* 13, 209). — Charakteristisch riechende Nadeln (aus Toluol). F: 82°.  $Kp_{30}$ : 180—183°.

3. **3-Oxy-2.6-dimethyl-naphthalin, 3.7-Dimethyl-naphthol-(2)**  $C_{12}H_{12}O = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(3) mit Kaliumhydroxyd und Wasser (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* 52, 359; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* 1917 II, 713; *Frdl.* 13, 209). — Nadelchen (aus Toluol). F: 173—174° (unkorr.). Destillierbar. — Liefert mit Diazobenzol einen Farbstoff, der bei Reduktion mit  $SnCl_2$  und Salzsäure und darauf folgender Oxydation mit der berechneten Menge  $K_2Cr_2O_7$  in verd. Schwefelsäure 3.7-Dimethyl-naphthochinon-(1.2) gibt.

4. **4-Oxy-2.6-dimethyl-naphthalin, 3.7-Dimethyl-naphthol-(1)**  $C_{12}H_{12}O = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot OH$ . B. Aus dem Natriumsalz der 2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(4) durch Alkalischemelze (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* 52, 360; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* 1917 II, 713; *Frdl.* 13, 209). — Nadelchen (aus Petroläther) von guajacol-artigem Geruch. F: 105—106° (unkorr.). Destillierbar. Leichter löslich als 3.7-Dimethyl-naphthol-(2). — Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung als Hauptprodukt einen Disazofarbstoff.

5. **3-Oxy-2.7-dimethyl-naphthalin, 3.6-Dimethyl-naphthol-(2)**  $C_{12}H_{12}O = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 2.7-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(3) mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* 52, 367). — Kristalle (aus Toluol). F: 171—172°.

4. Oxy-Verbindungen  $C_{13}H_{14}O$ .

1. **2-Oxy-1-propyl-naphthalin, 1-Propyl-naphthol-(2)**  $C_{13}H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot OH$ .

2. **Acetoxy-1- $[\beta$ -y-dibrom-propyl]-naphthalin**  $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Acetoxy-1-allyl-naphthalin und Brom in  $CS_2$  unter Kühlung (ADAMS, RINDFUSZ, *Am. Soc.* 41, 663). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. — Gibt beim Kochen mit überschüssigem Natriumalkoholat neben sehr geringen Mengen eines bei 97° schmelzenden Produkts 2-Methylen-4.5-benzo-cumaran (A., R.; vgl. jedoch CLAISEN, *B.* 53, 324).

2. **1'-Oxy-1-isopropyl-naphthalin, Dimethyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol**  $C_{13}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (*S.* 669). B. Durch Einw. von  $CH_3 \cdot MgI$  auf  $\alpha$ -Naphthoesäureäthylester in Äther. Lösung (KAY, MORTON, *Soc.* 105, 1581). Aus  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid und Aceton in Äther (SHURAKOWSKI, *Ж.* 41, 1687; *C.* 1910 I, 1144). — F: 86° (K., M.), 80° (SH.). Unlöslich in Wasser (SH.). — Liefert beim Erhitzen mit  $KHSO_4$  (K., M.) oder mit wasserfreier Oxalsäure (SH.) 1-Isopropenyl-naphthalin.

3. **3-Oxy-2-isopropyl-naphthalin, 3-Isopropyl-naphthol-(2)**  $C_{13}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_{10}H_5 \cdot OH$ .



**3-Acetoxy-2-[ $\alpha$ , $\beta$ -dibrom-isopropyl]-naphthalin**  $C_{18}H_{14}O_2Br_2 = CH_3Br \cdot CBr(CH_3) \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Acetoxy-2-isopropenyl-naphthalin und Brom in  $CS_2$  unter Kühlung (LAMMER, M. 85, 174). — Krystalle (aus Benzol). F: 104—105°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Äther, weniger leicht in Alkohol und Benzol. Zersetzt sich am Licht.

## 5. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{18}O$ .

1. **2-Oxy-1.3.5-triallyl-benzol, 2.4.6-Triallyl-phenol**  $C_{15}H_{18}O = (CH_2:CH \cdot CH_2)_3C_6H_2 \cdot OH$ . B. Aus 2-Allyloxy-1.3-diallyl-benzol durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 250—260° oder durch Kochen mit Diäthylanilin (CLAISEN, A. 418, 96). Beim Erhitzen von 2-Allyloxy-3.5-diallyl-benzoesäure, 4-Allyloxy-3.5-diallyl-benzoesäure oder von 4-Allyloxy-3.5-diallyl-benzaldehyd (CLAISEN, EISLER, A. 401, 79, 91, 109). — Unangenehm riechendes Öl.  $Kp_{760}$ : 293—295°;  $Kp_{14}$ : 158—159°;  $D_{15}^{20}$ : 0,9785 (CL.). — Gibt bei der Hydrierung in alkoh. Lösung in Gegenwart von kolloidem Palladium 2.4.6-Tripropyl-phenol (CL.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 97° (CL., EL.).

2. **1.1-Dimethyl-4-benzyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)**  $C_{15}H_{18}O = (CH_3)_2C < \begin{smallmatrix} CH:CH \\ CH:CH \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} OH \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ .

**1-Methyl-1-dichlormethyl-4-benzyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)**  $C_{15}H_{18}OCl_2 = CHCl_2 < \begin{smallmatrix} CH:CH \\ CH:CH \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} OH \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (v. AUWERS, B. 49, 2400). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Petroläther.

3.  **$\omega,\omega$ -Dimethyl-1-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzofulven, 1-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-3-isopropyliden-inden**  $C_{15}H_{18}O = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C=C(CH_3)_2 \\ CH \\ C=C(CH_3)_2 \cdot OH \end{smallmatrix}$ . B. Neben  $\omega,\omega$ -Dimethyl-

benzofulven aus Inden und Aceton durch Einw. von methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, MERCK, A. 415, 263). — Schuppen (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 97—98°. — Reduziert  $KMnO_4$  in sodaalkalischer Lösung. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rötlichbraune Färbung.

## 6. 1-Methyl-4-isopropenyl-2-phenyl-cyclohexen-(6)-ol-(2), 2-Phenyl-p-menthadien-(6.8(9))-ol-(2), Phenylcarveol $C_{16}H_{20}O =$

$CH_3 \cdot C < \begin{smallmatrix} C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \\ CH \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3):CH_2$  (S. 670). Zur Identität mit dem auf die gleiche Weise dargestellten Phenylcarveol von KLAGES, SOMMER (B. 39, 2313) vgl. RUPE, TOMI, B. 47, 3065, 3068. — B. Aus d-Carvon und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und  $NH_4Cl$  (R., T.). —  $Kp_{10}$ : 164,5—165,5°;  $n_D^{20}$ : +134,5° ( $l=10$  cm). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

## 7. 1<sup>1</sup>-Oxy-1-n-heptyl-naphthalin, $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[naphthyl-(1)]-n-heptan, n-Hexyl-naphthyl-(1)-carbinol $C_{17}H_{22}O = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .

a) **In Lösung rechtsdrehendes n-Hexyl-naphthyl-(1)-carbinol**  $C_{17}H_{22}O = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Durch Spaltung des sauren Phthalats des n-Hexyl-naphthyl-(1)-carbinols mit Brucin und Verseifung des erhaltenen aktiven Esters (KENYON, PICKARD, Soc. 105, 2658). — Warzen. F: 41,5°;  $Kp_3$ : 178° (K., P.). D; zwischen 31° (1,0147) und 146° (0,9234); K., P.  $[\alpha]_D^{20}$ : -11,26°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +12,46° (K., P.). Dreht in Lösung rechts (K., P.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 10° und 200° und der Lösungen in Chloroform, Äthylbromid, Alkohol, Aceton,  $CS_2$ , Benzol und Pyridin: K., P.; PATTERSON, Soc. 109, 1189.

Acetat  $C_{19}H_{24}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $Kp_{3,5}$ : 167° (KENYON, PICKARD, Soc. 105, 2658). D; zwischen 19,5° (1,0266) und 132° (0,9371); K., P.  $n_D^{20}$ : 1,5471;  $[\alpha]_D^{20}$ : +23,85° (K., P.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 20° und 200° und der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

Propionat  $C_{20}H_{26}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $Kp_3$ : 169° (KENYON, PICKARD, Soc. 105, 2658). D; zwischen 20,5° (1,0144) und 134° (0,9208); K., P.  $n_D^{20}$ : 1,5403;  $[\alpha]_D^{20}$ : +28,59° (K., P.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen 20° und 200° und der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**Butyrat**  $C_{21}H_{25}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $Kp_2$ :  $184^\circ$  (KENYON, PICKARD, *Soc.* 105, 2658).  $D$ : zwischen  $18^\circ$  (1,0066) und  $134,5^\circ$  (0,9155): K., P.  $n_D^{20}$ : 1,5365;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+27,02^\circ$  (K., P.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen  $20^\circ$  und  $200^\circ$  und der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**n-Valerianat**  $C_{23}H_{31}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_4H_9) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $Kp_{2,5}$ :  $187^\circ$  (KENYON, PICKARD, *Soc.* 105, 2658).  $D$ : zwischen  $20,5^\circ$  (0,9956) und  $132^\circ$  (0,9088): K., P.  $n_D^{20}$ : 1,5332;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+22,23^\circ$  (K., P.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen  $20^\circ$  und  $200^\circ$  und der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**Capronat**  $C_{25}H_{33}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_5H_{11}) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $Kp_{2,5}$ :  $198^\circ$  (KENYON, PICKARD, *Soc.* 105, 2658).  $D$ : zwischen  $19^\circ$  (0,9897) und  $146^\circ$  (0,8911): K., P.  $n_D^{20}$ : 1,5289;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+21,12^\circ$  (K., P.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen  $20^\circ$  und  $200^\circ$  und der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**Heptylat**  $C_{27}H_{35}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_{13}) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $Kp_2$ :  $207^\circ$  (KENYON, PICKARD, *Soc.* 105, 2658).  $D$ : zwischen  $18^\circ$  (0,9825) und  $141^\circ$  (0,8874): K., P.  $n_D^{20}$ : 1,5271;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+19,63^\circ$  (K., P.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen  $20^\circ$  und  $200^\circ$  und der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**Caprylat**  $C_{29}H_{37}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_7H_{15}) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $Kp_2$ :  $214^\circ$  (KENYON, PICKARD, *Soc.* 105, 2658).  $D$ : zwischen  $18^\circ$  (0,9806) und  $144,5^\circ$  (0,8880): K., P.  $n_D^{20}$ : 1,5249;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+21,13^\circ$  (K., P.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen  $20^\circ$  und  $200^\circ$  und der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**Nonylat**  $C_{31}H_{39}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_8H_{17}) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $Kp_4$ :  $222^\circ$  (KENYON, PICKARD, *Soc.* 105, 2658).  $D$ : zwischen  $17^\circ$  (0,9734) und  $144,5^\circ$  (0,8800): K., P.  $n_D^{20}$ : 1,5225;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+19,06^\circ$  (K., P.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen  $20^\circ$  und  $200^\circ$  und der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

**Caprinat**  $C_{33}H_{41}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_9H_{19}) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $Kp_{2,5}$ :  $224^\circ$  (KENYON, PICKARD, *Soc.* 105, 2658).  $D$ : zwischen  $20,5^\circ$  (0,9674) und  $132^\circ$  (0,8832): K., P.  $n_D^{20}$ : 1,5208;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+17,13^\circ$  (K., P.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen  $20^\circ$  und  $200^\circ$  und der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

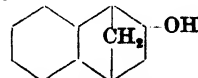
**Undecylat**  $C_{35}H_{49}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{10}H_{21}) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $Kp_{2,5}$ :  $232^\circ$  (KENYON, PICKARD, *Soc.* 105, 2658).  $D$ : zwischen  $20,5^\circ$  (0,9605) und  $133^\circ$  (0,8792): K., P.  $n_D^{20}$ : 1,5188;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+16,44^\circ$  (K., P.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverd. Substanz zwischen  $20^\circ$  und  $200^\circ$  und der Lösungen in Alkohol und  $CS_2$ : K., P.

b) **Inaktives n-Hexyl-naphthyl-(1)-carbinol**  $C_{17}H_{25}O = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Bei langsamem Zusatz einer verd. Lösung von Onanthol in Äther zu überschüssigem  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in einer Kältemischung und rasch darauf folgender Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Schwefelsäure (KENYON, PICKARD, *Soc.* 105, 2657). — Nadeln (aus Petroläther). F:  $41-42^\circ$ .  $Kp_4$ :  $184^\circ$ .

**8. Lupeol**  $C_{31}H_{50}O = C_{31}H_{49} \cdot OH$  (S. 671). V. Als Acetat im Gondangwachs (ULTÉE, *C.* 1915 II, 794), im Harz des Pontianak-Kautschuks (HILLEN, *Ar.* 251, 94) und im Castilloa-Kautschuk (ULTÉE, *C.* 1912 II, 1469). In Form von Estern der Essigsäure, Capronsäure und Zimtsäure im Chiclegummi (BOSZ, COHEN, *Ar.* 250, 57). Im Milchsaft von *Alstonia Scholaris* (ULTÉE, *C.* 1914 II, 148). — Gibt, in Acetanhydrid gelöst, auf Zusatz von 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure eine rote, in Rotbraun übergehende Färbung (H.).

## 8. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$ .

**1. 2-Oxy-1,4-methylen-naphthalin, 1,4-Methylen-naphthol-(2)**  $C_{11}H_8O$ , s. nebenstehende Formel.



**3-Methoxy-1,4-methylen-naphthalin**  $C_{15}H_{10}O = C_{11}H_7 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von 3-Methoxy-4-oxo-1-methylen-1,4-dihydro-naphthalin mit Natriumamalgam (DEAN, NIERENSTEIN, *Soc.* 109, 596). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F:  $208^\circ$  (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Acetanhydrid und Natriumacetat 2-Methoxy-1,4-[phenyl-vinyliden]-naphthalin.

## 2. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O$ .

**1. 2-Oxy-diphenyl, o-Phenyl-phenol**  $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 672). B. Durch Erhitzen von Diphenyläther mit  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf  $170-190^\circ$  und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (SPATE, *M.* 35, 328).

**Methyläther, 2-Methoxy-diphenyl**  $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 672). B. Aus 2-Oxy-diphenyl und Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge (BORSCH, SCHOLTEN, B. 50, 601 Anm.). —  $Kp_{15}$ : 159—160°. — Liefert in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,39) bei Wasserbadtemperatur 5-Nitro-2-methoxy-diphenyl.

**$\alpha$ -[o-Diphenyl-yl-oxy]-äthylen- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäure, [o-Diphenyl-yl-oxy]-fumar-säure**  $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (WATSON, Soc. 109, 304). — Rahmfarbige Prismen (aus verd. Alkohol). F: 210°.

**Diäthylester**  $C_{20}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Verschmelzen von 2-Oxy-diphenyl mit einem Äquivalent Natrium und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Chlorfumar-säurediäthylester (WATSON, Soc. 109, 304). — Zähflüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 185°.

**5-Nitro-2-oxy-diphenyl**  $C_{12}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$  (S. 672). B. Aus 2-Phenylbenzochinon-(1.4)-oxim-(4) durch Kochen mit Kaliumferricyanid in verd. Kalilauge oder mit  $H_2O_2$  in verd. Natronlauge (BORSCH, SCHOLTEN, B. 50, 600). — F: 128°.

**Methyläther, 5-Nitro-2-methoxy-diphenyl**  $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 672). B. Aus 5-Nitro-2-oxy-diphenyl durch Erwärmen mit Natriummethylat und Dimethylsulfat in Methanol (BORSCH, SCHOLTEN, B. 50, 601). Aus 2-Methoxy-diphenyl in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,39) auf dem Wasserbade (B., SCH.). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 95—96°.

**3.5-Dinitro-2-oxy-diphenyl**  $C_{12}H_7O_5N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$  (S. 672). Zur Bildung nach BORSCH (A. 312, 226) vgl. B., SCHOLTEN, B. 50, 602. — Gibt mit p-Toluolsulfonchlorid und Dimethylanilin auf dem Wasserbade den p-Toluolsulfonsäureester des 3.5-Dinitro-2-oxy-diphenyls und 2-Chlor-3.5-dinitro-diphenyl.

2. **4-Oxy-diphenyl, p-Phenyl-phenol**  $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**[4-Brom-phenyl]-[4'-brom-diphenyl]-telluriddibromid**  $C_{18}H_{13}Br_4Te = C_6H_4Br \cdot C_6H_4 \cdot TeBr_2 \cdot C_6H_4Br$ . B. Neben Bis-[4-brom-phenyl]-telluriddibromid durch Umsetzung von p-Brom-phenylmagnesiumbromid mit  $TeBr_2$  und Behandlung der entstandenen Telluride mit Brom (LEDERER, B. 49, 2004). — Gelbe Krystalle. Schmilzt nicht bis 260°. Unlöslich.

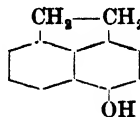
3. **[4-Oxy-benzal]-cyclopentadien,  $\omega$ -[4-Oxy-phenyl]-fulven**  $C_{15}H_{10}O = HC : CH : \begin{array}{c} \diagup \\ C : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array}$ .

**Methyläther,  $\omega$ -[4-Methoxy-phenyl]-fulven**  $C_{15}H_{12}O = C_6H_4 : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 675). B. Aus Cyclopentadienyl-magnesiumbromid und Anisaldehyd in Äther (GRIGNARD, COURTOT, C. r. 158, 1765; C., A. ch. [9] 4, 87, 194). — F: 70°.

4. **2-Oxy-1-vinyl-naphthalin, 1-Vinyl-naphthol-(2)**  $C_{15}H_{10}O = CH_2 : CH \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ .

1-[ $\beta$ -Nitro-vinyl]-naphthol-(2)  $C_{15}H_9O_3N = O_2N \cdot CH : CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . B. Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und Nitromethan in alkoh. Kalilauge (REMFREY, Soc. 99, 286). — Rote Nadeln mit 2  $H_2O$ . F: 187—188°.

5. **5-Oxy-acenaphthen**  $C_{15}H_{10}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Amino-acenaphthen durch Diazotieren und Verkochen (BAYER & Co., D. R. P. 237266; C. 1911 II, 499; Frl. 10, 544). — Nadeln (aus Benzol). F: 126°.  $Kp_{40}$ : 221°. — Gibt mit Isatin-derivaten indigoide Farbstoffe (s. Schultz, Tab. No. 894).



**4-Nitro-5-oxy-acenaphthen**  $C_{15}H_9O_3N = O_2N \cdot C_{15}H_8 \cdot OH$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von 4-Nitro-5-acetyl-amino-acenaphthen mit alkoh. Natronlauge (SACHS, MOSEBAUER, B. 44, 2859). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 148°. — Liefert bei der Reduktion mit  $Na_2S_2O_4$  in alkoh. Lösung 5-Oxy-4-amino-acenaphthen. —  $NaC_{15}H_8O_3N + 3H_2O$ . Dunkelrote Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). Löslich in Wasser, Alkohol, Methanol und Aceton. Gibt leicht 2 Mol Wasser ab. —  $Ba(C_{15}H_8O_3N)_2$ . Purpurrotes, amorphes Pulver.

### 3. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O$ .

1. **2-Oxy-diphenylmethan, o-Benzyl-phenol**  $C_{13}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**2-Methoxy-diphenylmethan**  $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Methoxy-benzylbromid und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Äther (SPATH, M. 34, 1998). —  $Kp_{10}$ : 154—156°.

2. **4-Oxy-diphenylmethan, p-Benzyl-phenol**  $C_{13}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 675). B. Durch Reduktion von p-Oxy-benzophenon mit amalgamiertem Zink und

Salzsäure; Ausbeute fast quantitativ (CLEMMENSEN, *B.* 47, 682). — Nadeln (aus Wasser). F: 83—84°.

**4-Methoxy-diphenylmethan**  $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 676). *B.* Aus 4-Methoxy-benzylbromid und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Äther (SPÄTH, *M.* 34, 2007). — Krystalle. F: 20—21°. Kp: 157—158°.

**Kohlensäure-[p-benzyl-phenylester]-amid, Carbamidsäure-[p-benzyl-phenylester]**  $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von Phosgen auf p-Benzyl-phenol in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol und Behandeln des entstandenen Chlorameisensäureesters mit Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 296889; *C.* 1917 I, 714; *Frdl.* 13, 780). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°.

**3.  $\alpha$ -Oxy-diphenylmethan, Diphenylcarbinol, Benzhydrol**  $C_{13}H_{12}O = (C_6H_5)_2CH \cdot OH$  (*S.* 678). *B.* Aus Benzpinakon durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung (LINNEMANN, *A.* 133, 28); durch Kochen mit alkoh. Kalilauge oder durch Einw. von Acetanhydrid bei 180—200°, neben Benzophenon (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1474). Geschwindigkeit der Bildung aus Benzpinakon in alkalischer Lösung: COHEN, *R.* 38, 128; BÖESEKEN, Co., *C.* 1915 I, 1375. Zur Bildung aus Benzaldehyd und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  vgl. MARSHALL, *Soc.* 107, 515; SABATIER, MURAT, *C. r.* 158, 534; *A. ch.* [9] 4, 278. Aus Benzophenon durch Reduktion in äther. Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin (VAVON, *C. r.* 155, 287; *A. ch.* [9] 1, 182) oder mit Magnesiumamalgam in stark alkalischer, alkoholischer Lösung (BÖE., Co., *C.* 1915 I, 1375) oder mit Calcium in siedendem Alkohol (MARSHALL, *B.* 43, 642). Durch elektrolytische Reduktion von Benzophenon in wäßrig-alkoholischer Kaliumacetat-Lösung an Platinkathoden (E. MÜLLER, *Z. El. Ch.* 16, 239). Über die Ausbeute bei der Reduktion von Benzophenon unter verschiedenen Bedingungen vgl. Co., *R.* 38, 72; BÖE., Co., *C.* 1915 I, 1375. Aus Benzophenon-natrium durch Einw. von Wasser (SCHLUBACH, *B.* 48, 13). — *Darst.* Man erhitzt unter Rühren 200 g Natriumhydroxyd und 200 g Benzophenon in 2 l 95%igem Alkohol zum Sieden, bis die Lösung dunkelbraun ist, gibt dann im Laufe von 20 Minuten 200 g Zinkstaub zu und erhitzt, bis die Lösung entfärbt ist. Die Lösung wird heiß filtriert und in ein Gemisch von Eiswasser und etwas Salzsäure gegossen. Ausbeute 95—99% der Theorie (Organic Syntheses 8 [New York 1928], S. 24).

Polymorphismus: SCHAUM, SCHÄELING, KLAUSING, *A.* 411, 193. F: 68°; Kp: 298° (SABATIER, MURAT, *C. r.* 158, 535; *A. ch.* [9] 4, 279). Bei 25° enthalten 100 cm<sup>3</sup> einer gesättigten Lösung in 80%igem Alkohol 35 g Benzhydrol (COHEN, *R.* 38, 77). Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzol und Phenol s. S. 326. Thermische Analyse des binären Systems mit Dimethylanilin: SCHMIDLIN, LANG, *B.* 45, 907.

(Zerfällt beim Erhitzen auf 300° .... (NEF, *A.* 298, 233, 236); der thermische Zerfall wird durch Verunreinigungen, z. B. durch Salzsäure, stark beschleunigt (SABATIER, MURAT, *C. r.* 158, 535; *A. ch.* [9] 4, 279). Liefert beim Überleiten über  $ThO_2$  bei ca. 300° Tetraphenyläthylen (S., MAILHE, *C. r.* 153, 1205), bei 420° Diphenylmethan, Benzophenon und  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyläthan (S., Mu., *C. r.* 157, 1499; *A. ch.* [9] 4, 283). Benzhydrol wird durch Jodwasserstoff in Eisessig (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 44, 442) oder durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 380° (S., Mu., *C. r.* 158, 762; *A. ch.* [9] 4, 278) zu Diphenylmethan reduziert. Diphenylmethan entsteht auch bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf eine alkoh. Lösung von Benzhydrol (SCHMIDLIN, GARCIA-BANÚS, *B.* 45, 3189) oder beim Überleiten von Benzhydrol mit Methanol oder Alkohol über  $ThO_2$  bei 420° (S., Mu., *C. r.* 157, 1499), im letzten Fall erhält man daneben noch etwas Benzophenon und  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyläthan (S., Mu.). Liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit Schwefel auf 180° hauptsächlich Dibenzhydriäther neben geringen Mengen Diphenylmethan und Benzophenon (SZFERL, WIERUSZ-KOWALSKI, *C.* 1918 I, 909). Gibt beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure Dibenzhydriäther und Spuren Diphenylmethan; größere Mengen Diphenylmethan entstehen in Gegenwart von wasserfreiem Natriumformiat (KOVACHE, *A. ch.* [9] 10, 236). Gibt mit Oxalylchlorid in siedendem Benzol Dibenzhydriäther (ADAMS, WEEKS, *Am. Soc.* 38, 2518). Beim Überleiten mit Ammoniak über  $ThO_2$  bei 280° entsteht neben viel Tetraphenyläthylen etwas Benzhydriamin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 153, 1205). Einw. von HCl: HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* 43, 2629. Liefert mit Benzol in Gegenwart von  $AlCl_3$  viel Triphenylmethan und wenig Diphenylmethan (HUSTON, FRIEDEMANN, *Am. Soc.* 40, 791). Die Lösung der Natriumverbindung in Xylol gibt beim Zusatz von Phenylsenföl in Benzol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser Thiocarbanilsäure-O-benzhydriylester; reagiert analog mit anderen Senfölen (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* 2, 119). Benzhydrol gibt mit Benzolsulfinsäure in Eisessig in Gegenwart von Salzsäure auf dem Wasserbad Phenylbenzhydriylsulfon; reagiert analog mit  $\alpha$ -Naphthalinsulfinsäure (HINSBERG, *B.* 50, 472). Läßt man auf Benzhydrol in Äther Methylmagnesiumjodid einwirken und setzt das entstandene Alkoholat bei Zimmertemperatur mit Äthylacetat um, so entsteht Benzhydriylacetat (STADNICKOW, *Ж.* 47, 1115; *C.* 1916 I, 1067); kocht man das entstandene Alkoholat mit Äthylacetat oder

Äthylformiat, so entsteht als Hauptprodukt Äthylbenzhydriyläther neben Dibenzhydriyläther und im Falle des Äthylformiats wenig  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyläthan (St., *Ж.* 47, 1124; 48, 1877; *C.* 1916 I, 1067; *B.* 57, 3); kocht man dagegen das entstandene Alkoholat mit Äthylformiat oder Äthylacetat in Gegenwart von freiem Magnesium, so entsteht  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyläthan als Hauptprodukt (St.).

Durch thermische Analyse wurde die Existenz folgender Verbindungen nachgewiesen: Verbindung mit Benzol  $C_{12}H_{10}O + C_6H_6$  (SCHMIDLIN, LANG, *B.* 45, 906). — Verbindungen mit Phenol  $C_{12}H_{10}O + C_6H_5O$ . F: 43° (SCH., L.). —  $C_{12}H_{10}O + 2C_6H_5O$ . F: 49,5° (aus dem Diagramm abgelesen).

$C_{12}H_{10}O \cdot MgI$ . *B.* Aus Propylmagnesiumjodid und Benzhydrol in Benzol (TSCHELINZEW, *Ж.* 45, 1906; *C.* 1914 I, 1823). Bildungswärme: TSCH., *Ж.* 45, 1920; *C.* 1914 I, 1827. Wärmetönung der Addition von Benzhydrol in Benzol: TSCH.

Äthylbenzhydriyläther  $C_{12}H_{10}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 679). *B.* Neben Dibenzhydriyläther beim Kochen des aus Benzhydrol und Methylmagnesiumjodid in Äther erhaltenen Alkoholats mit Äthylacetat (STADNIKOW, *Ж.* 47, 1124; *C.* 1916 I, 1067) oder mit Äthylformiat (St., *Ж.* 48, 1878; *B.* 57, 3). Aus Benzaldehyddiäthylacetal und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (TSCHITSCHIBABIN, JELGASIN, *Ж.* 48, 41; *B.* 47, 50). Beim Kochen von Diphenyldiazomethan mit absol. Alkohol (STAUDINGER, ANTHER, PFENNINGER, *B.* 49, 1936). —  $Kp_{14}$ : 157—157,5° (STAD.). — Liefert mit Benzol in Gegenwart von  $P_2O_5$ , Triphenylmethan (v. MEYER, *J. pr.* [2] 82, 540). Bildet mit Halogenmagnesiumalkoholaten Komplexverbindungen (TSCHELINZEW, *Ж.* 46, 892; *C.* 1915 I, 886). Bei Einw. von Propylmagnesiumjodid in Benzol entstehen  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-butan und  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyläthan (TSCH., PAWLOW, *Ж.* 45, 297; *C.* 1913 I, 1962).

Propylbenzhydriyläther  $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Benzhydriylbromid mit Propylalkohol, zuletzt in Gegenwart von festem Kaliumhydroxyd (STADNIKOW, *J. pr.* [2] 88, 2; *Ж.* 43, 1252). —  $Kp_{11}$ : 161°. — Reaktion mit Propylmagnesiumjodid in Xylol: St., *J. pr.* [2] 88, 8; *Ж.* 44, 1227; vgl. TSCHELINZEW, *J. pr.* [2] 89, 86.

Butylbenzhydriyläther  $C_{16}H_{14}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{10}$ : 166° bis 166,5° (STADNIKOW, *J. pr.* [2] 88, 7; *Ж.* 44, 1225). — Reaktion mit Äthylmagnesiumhalogeniden: St., *Ж.* 44, 1224; *J. pr.* [2] 88, 6; *Ж.* 45, 1392; *B.* 46, 2497; *Ж.* 46, 462; *C.* 1914 II, 1263; vgl. TSCHELINZEW, *J. pr.* [2] 89, 86; St., KUSMINA-ARON, *Ж.* 44, 1250; *J. pr.* [2] 88, 20.

Isoamylbenzhydriyläther  $C_{18}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot C_5H_{11}$  (*S.* 679). Reaktion mit Propylmagnesiumjodid: STADNIKOW, *Ж.* 45, 1400; *B.* 46, 2501; *Ж.* 46, 464; *C.* 1914 II, 1263.

Dibenzhydriyläther, Benzhydriyläther  $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$  (*S.* 679). *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Benzhydrol mit Schwefel auf 180° (SZFERL, WIERUSZ-KOWALSKI, *C.* 1918 I, 909). Durch Kochen von Benzhydrol mit wasserfreier Ameisensäure (KOVAČEK, *A. ch.* [9] 10, 236). Durch Erwärmen von Benzhydrol mit Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, WEEKS, *Am. Soc.* 38, 2518). Dibenzhydriyläther entsteht neben Äthylbenzhydriyläther beim Kochen des aus Benzhydrol und Methylmagnesiumjodid in Äther erhaltenen Alkoholats mit Äthylacetat (STADNIKOW, *Ж.* 47, 1124; *C.* 1916 I, 1067) oder Äthylformiat (St., *Ж.* 48, 1878; *B.* 57, 3). In geringer Menge aus Phenylmagnesiumbromid und Äthylformiat in Äther (St., *Ж.* 48, 1871; *B.* 57, 7). Bei der Einw. von Organomagnesiumhalogeniden in Äther auf Benzhydriylacetat, neben anderen Produkten (St., *Ж.* 46, 873; *B.* 47, 2134). — Liefert bei längerem Erhitzen mit Schwefel auf 200—250° Benzophenon und Tetraphenyläthylen (SZF., W.-K., *C.* 1918 I, 909).

Eisigsäurebenzhydriylester, Benzhydriylacetat  $C_{15}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S.* 680). *B.* Aus Diphenylbrommethan und Kaliumacetat in Eisessig (STADNIKOW, *Ж.* 46, 871; *B.* 47, 2133). Durch Einw. von Äthylacetat auf das aus Benzhydrol und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther erhaltene Alkoholat bei Zimmertemperatur (St., *Ж.* 47, 1115; *C.* 1916 I, 1067; *B.* 57, 1). Neben anderen Produkten bei der Reduktion des Diphenyläthers des Benzpinakons mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (WIELAND, *B.* 44, 2553). —  $Kp_{11}$ : 171—172° (St.). — Beim Zersetzen des aus Benzhydriylacetat und Äthylmagnesiumjodid in Äther erhaltenen Reaktionsprodukts mit Wasser entstehen Methyläthylcarbinol, Benzhydriylacetat, Dibenzhydriyläther, Äthan und wenig Äthylen (St.). Die Produkte der Reaktion mit Propyl- und Butylmagnesiumjodid zersetzen sich zum Teil in analoger Weise, zum Teil unter Bildung von  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyläthan (St.). Das Produkt der Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid gibt bei der Zersetzung mit Wasser Dibenzhydriyläther, einen bei 121—122° schmelzenden Kohlenwasserstoff  $C_{21}H_{18}$  und andere Produkte (St.; vgl. a. BOYD, HATT, *Soc.* 1927, 901).

Oxalsäuredibenzhydriylester, Dibenzhydriyloxalat  $C_{22}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Benzhydrol und Oxalylchlorid in Gegenwart von Pyridin bei 0° (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* 40, 430). — Nadeln (aus Petroläther). F: 142—143°.

**Allyl-thiocarbamidsäure-O-benzhydriylester**  $C_{17}H_{17}ONS = (C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzhydrol-natrium in Xylol und Allylsenöl in Benzol (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 121). — Krystalle (aus Ligroin + Petroläther). *F.*: 59,5—61,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird durch wäßrig-alkoholische Kalilauge zu Benzhydrol verseift. Lagert sich beim Kochen mit Eisessig in Allyl-thiocarbamidsäure-S-benzhydriylester um.

**Phenyl-[4-fluor-phenyl]-carbinol, 4-Fluor-benzhydrol**  $C_{13}H_{11}OF = C_6H_4F \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Reduktion von 4-Fluor-benzophenon mit Natriumamalgam in Alkohol (KOOPAL, *R.* **34**, 165). — *F.*: 48°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, ziemlich schwer in Petroläther.

**Phenyl-[2-chlor-phenyl]-carbinol, 2-Chlor-benzhydrol**  $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Reduktion von 2-Chlor-benzophenon mit Natriumamalgam in Alkohol (KOOPAL, *R.* **34**, 159), mit Aluminiumamalgam in Alkohol (COHEN, *R.* **38**, 115) oder mit siedender alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 311). — *F.*: 67,5° (C.), 65° (K.; M., VAN CH.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in kaltem Petroläther (K.).

**Phenyl-[3-chlor-phenyl]-carbinol, 3-Chlor-benzhydrol**  $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Reduktion von 3-Chlor-benzophenon mit Natriumamalgam in Alkohol (KOOPAL, *R.* **34**, 161), mit Aluminiumamalgam in Alkohol (COHEN, *R.* **38**, 115) oder mit siedender alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 312). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 40° (K.; M., VAN CH.), 38° (C.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Petroläther (K.).

**Phenyl-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 4-Chlor-benzhydrol**  $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  (*S.* 680). *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* **38**, 115). — *F.*: 67,5°.

**Acetat**  $C_{15}H_{13}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Reduktion von 4-Chlor-benzophenon mit Zink in siedender Essigsäure (MONTAGNE, KOOPAL, *R.* **29**, 147). — Flüssig. *Kp.*<sub>25</sub>: 200—206°.

**Phenyl-[2,6-dichlor-phenyl]-carbinol, 2,6-Dichlor-benzhydrol**  $C_{13}H_{10}OCl_2 = C_6H_2Cl_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$ . *B.* Aus 2,6-Dichlor-benzaldehyd und Phenylmagnesiumbromid (REICH, *Bl.* [4] **21**, 220). — Krystalle. *F.*: 57°.

**Acetat**  $C_{15}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *F.*: 105° (REICH, *Bl.* [4] **21**, 220).

**Bis-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 4,4'-Dichlor-benzhydrol**  $C_{13}H_{10}OCl_2 = (C_6H_4Cl)_2CH \cdot OH$  (*S.* 680). *B.* Aus 4,4',4'',4'''-Tetrachlor-benzpinakon durch Einw. von alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, KOOPAL, *R.* **29**, 149). Bei der Reduktion von 4,4'-Dichlor-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* **38**, 116). Aus 4,4'-Dichlor-benzophenon durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (M., VAN CHARANTE, *R.* **31**, 313). — *F.*: 89—90° (C.), 94° (M., K.; M., VAN CH.).

**Bis-[2,4-dichlor-phenyl]-carbinol, 2,4,2',4'-Tetrachlor-benzhydrol**  $C_{13}H_8OCl_4 = (C_6H_2Cl_2)_2CH \cdot OH$ . *B.* Durch Reduktion von 2,4,2',4'-Tetrachlor-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol oder mit Zink in alkoholisch-essigsaurer Lösung (COHEN, *R.* **38**, 116). — *F.*: 100°. Ziemlich leicht löslich in 80%igem Alkohol.

**Phenyl-[2-brom-phenyl]-carbinol, 2-Brom-benzhydrol**  $C_{13}H_{11}OBr = C_6H_4Br \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$ . *B.* Durch Reduktion von 2-Brom-benzophenon mit Natriumamalgam in Alkohol (KOOPAL, *R.* **34**, 162). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 56°.

**Phenyl-[3-brom-phenyl]-carbinol, 3-Brom-benzhydrol**  $C_{13}H_{11}OBr = C_6H_4Br \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$ . *B.* Aus 3-Brom-benzophenon durch Reduktion mit siedender alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumamalgam in Alkohol (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 315). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 43°.

**Phenyl-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4-Brom-benzhydrol**  $C_{13}H_{11}OBr = C_6H_4Br \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$  (*S.* 680). *B.* Bei der Reduktion von 4-Brom-benzophenon mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung (MONTAGNE, *R.* **29**, 154) oder mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* **38**, 117). — *F.*: 65° (Co.).

**Bis-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4,4'-Dibrom-benzhydrol**  $C_{13}H_{10}OBr_2 = (C_6H_4Br)_2CH \cdot OH$  (*S.* 680). *B.* Aus 4,4'-Dibrom-benzophenon durch Kochen mit alkoh. Kalilauge oder durch Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 338). — *F.*: 117°. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge etwas Brom ab.

**Thiobenzhydrol, Benzhydrylmercaptan**  $C_{13}H_{11}S = (C_6H_5)_2CH \cdot SH$  (*S.* 681). *B.* Beim Einleiten von  $H_2S$  in die alkoh. Lösung von Diphenyldiazomethan (STAUDINGER, SIEGWART, *B.* **49**, 1920). — Gelbliches Öl von äußerst unangenehmem Geruch. *Kp.*<sub>15</sub>: 128—130°.

**Phenylbenzhydriylsulfon**  $C_{15}H_{10}O_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzhydrol und Benzolsulfonsäure in Eisessig in Gegenwart von konz. Salzsäure (HINSBERG, B. 50, 473). — Nadeln (aus Aceton + Methanol). F: 187°. Mäßig löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Methanol. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure in der Kälte gelb, in der Wärme gelbrot.

**$\alpha$ -Naphthyl-benzhydriyl-sulfon**  $C_{23}H_{18}O_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus Benzhydrol und  $\alpha$ -Naphthalinsulfonsäure in Eisessig in Gegenwart von konz. Salzsäure (HINSBERG, B. 50, 472). — Nadelchen (aus Essigsäure). F: 183°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Methanol. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure gelbgrün.

**Isobutyl-thiocarbamidsäure-S-benzhydriylester**  $C_{15}H_{21}ONS = (C_6H_5)_2CH \cdot S \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von Isobutyl-thiocarbamidsäure-S-[ $\alpha$ -carboxy-benzhydriyl]-ester mit Pyridin auf 60° (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* 2, 129). — Prismen (aus Alkohol). F: 73,5—75°.

**Allyl-thiocarbamidsäure-S-benzhydriylester**  $C_{17}H_{17}ONS = (C_6H_5)_2CH \cdot S \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Allyl-thiocarbamidsäure-O-benzhydriylester in Eisessig (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* 2, 125). Beim Erwärmen von Allyl-thiocarbamidsäure-S-[ $\alpha$ -carboxy-benzhydriyl]-ester mit Pyridin auf 60° oder beim Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure oder Dimethylsulfatlösung (Bz., Br.). — Krystalle (aus Methanol). F: 114,5° bis 116,5°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Benzol, ziemlich in siedendem Alkohol, sehr wenig in Petroläther.

**[1-Menthyl]-xanthogensäure-benzhydriylester**  $C_{24}H_{30}OS_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$ . Rotationsdispersion von Lösungen in Toluol: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 485, 497. Absorption von alkoh. Lösungen im Ultraviolett: TSCH., O.

4. **2-Oxy-1-allyl-naphthalin, 1-Allyl-naphthol-(2)**  $C_{15}H_{14}O = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ . B. Aus Allyl- $\beta$ -naphthyl-äther durch Destillation unter vermindertem Druck oder beim Erhitzen auf 210° (CLAISEN, B. 45, 3159; D. R. P. 268099; C. 1914 I, 308; *Frdl.* 11, 181). — Prismen (aus Benzin). F: 55°.  $KP_{12}$ : 177—178°. — Wird in Alkohol durch  $FeCl_3$  grün gefärbt.

**Allyläther**  $C_{16}H_{16}O = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Durch Behandeln des Kaliumsalzes des 1-Allyl-naphthols-(2) mit Allylbromid (CLAISEN, B. 45, 3160). — Öl von schwachem Geruch.  $KP_{13}$ : 178°.

**Acetat**  $C_{19}H_{14}O_2 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 1-Allyl-naphthol-(2) mit Acetanhydrid (ADAMS, RINDFUSZ, *Am. Soc.* 41, 663). — Öl.  $KP_{17}$ : 186° bis 189°.  $D_{25}^{25}$ : 1,111.  $n_D^{25}$ : 1,584.

5. **1-Oxy-2-allyl-naphthalin, 2-Allyl-naphthol-(1)**  $C_{15}H_{12}O = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . B. Man setzt  $\alpha$ -Naphthol mit Allylbromid und Kaliumcarbonat um und erhitzt den erhaltenen Äther auf 230° (CLAISEN, EISELE, A. 401, 61). — Öl.  $KP_{12}$ : 171°. — Färbt sich an der Luft bräunlich. Gibt ein bei 99° schmelzendes p-Nitro-benzoat. Kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid.

6. **1-Oxy-2-isopropenyl-naphthalin, 2-Isopropenyl-naphthol-(1)**  $C_{15}H_{12}O = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . B. Man läßt 1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-methylester in Benzol unter Kühlung zu einer äther. Lösung von  $CH_3 \cdot MgI$  fließen (PREISSECKER, M. 35, 891). — Prismen (aus Benzin). F: 121—122°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, schwer in Alkohol und Petroläther, unlöslich in Wasser und verd. Säuren. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Die Suspension in Alkohol wird durch  $FeCl_3$  rot gefärbt. — Liefert mit 1 Mol Brom in  $CCl_4$  1-Oxy-2-[ $\beta$ -brom- $\alpha$ -methyl-vinyl]-naphthalin.

**1-Oxy-2-[ $\beta$ -brom- $\alpha$ -methyl-vinyl]-naphthalin**  $C_{15}H_{11}OBr = CHBr \cdot C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . B. Aus 1-Oxy-2-isopropenyl-naphthalin und 1 Mol Brom in  $CCl_4$  (PREISSECKER, M. 35, 893). — Krystalle (aus Äther). F: 191—193°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Äther und Alkohol. — Ist lichtempfindlich. Addiert 2 Atome Brom in  $CCl_4$ .

7. **3-Oxy-2-isopropenyl-naphthalin, 3-Isopropenyl-naphthol-(2)**  $C_{15}H_{12}O = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ .

**3-Acetoxy-2-isopropenyl-naphthalin**  $C_{17}H_{14}O_2 = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von Dimethyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (LAMMER, M. 35, 174). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 68—69°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Liefert mit der berechneten Menge Brom in  $CS_2$  unter Kühlung 3-Acetoxy-2-[ $\alpha,\beta$ -dibrom-isopropyl]-naphthalin.



4. Oxy-Verbindungen  $C_{14}H_{14}O$ .

1. **4-Oxy-dibenzyl,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-äthan**  $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 683). B. Man versetzt die Lösung von 4-Amino-dibenzyl in warmer verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, B. 46, 1516). — Gibt ein bei 99° schmelzendes Benzoat.

**Methyläther, 4-Methoxy-dibenzyl**  $C_{16}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 683). B. Aus p-Methoxy-benzylbromid und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (SPÄTH, M. 34, 2009). — F: 60—61°. Kp<sub>10</sub>: 166—167°.

**$\alpha,\alpha'$ -Dichlor-2',4'-dinitro-4-acetoxy-dibenzyl, 2',4'-Dinitro-4-acetoxy-stilben-dichlorid**  $C_{16}H_{13}O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .

a) Höher schmelzende Form. B. Neben der niedrigschmelzenden Form beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 2',4'-Dinitro-4-acetoxy-stilben in Chloroform (PFEIFFER, A. 411, 135). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°.

b) Niedrigschmelzende Form. B. s. bei der höherschmelzenden Form. Wurde nicht rein erhalten. F: 125—130° (PFEIFFER, A. 411, 135).

2.  **$\alpha$ -Oxy-dibenzyl,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl-äthan, Phenyl-benzyl-carbinol** (Toluylenhydrat)  $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  (S. 683). B. Man läßt eine Lösung von Benzaldehyd in Äther allmählich in eine siedende ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid tropfen (SCHMIDLIN, GARCIA-BANUS, B. 45, 3199). Zur Bildung aus Benzylmagnesiumbromid und Benzaldehyd vgl. MARSHALL, Soc. 107, 520. — Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: LEY, Z. wiss. Phot. 18, 177; C. 1919 I, 947. — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 360° zu Dibenzyl reduziert (SABATIER, MURAT, C. r. 158, 763; A. ch. [9] 4, 285).

**$\alpha$ -Äthoxy-dibenzyl,  $\alpha$ -Äthoxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl-äthan**  $C_{16}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  und Chloracetal auf 120° (SPÄTH, M. 35, 466). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>10</sub>: 149—151°. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Stilben.

**$\alpha'$ -Nitro- $\alpha$ -methoxy-dibenzyl vom Schmelzpunkt 130—131°,  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -methoxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt 130—131°**  $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 684). B. Neben dem Stereoisomeren vom Schmelzpunkt 97—98° bei der Einw. von Natriummethylat in Methanol auf die niedrigschmelzende Form des  $\alpha$ -Nitro-stilbens oder bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf die hochschmelzende Form des  $\alpha$ -Nitrostilbens; man fällt das Reaktionsprodukt durch Einleiten von  $CO_2$ , oder man versetzt mit Salmiak und verjagt das Ammoniak durch einen Luftstrom; die Stereoisomeren werden voneinander durch Auslesen der aus Petroläther erhaltenen Krystalle getrennt (HEIM, B. 44, 2013, 2017). — Nadelchen (aus Petroläther). — Beim Erhitzen auf 170° erhält man die niedrigschmelzende Form des  $\alpha$ -Nitro-stilbens und sehr wenig hochschmelzendes  $\alpha$ -Nitro-stilben. Lagert sich beim Durchleiten von Luft durch eine mit Salmiak versetzte Lösung in methylalkoholischem Natriummethylat teilweise in das Stereoisomere vom F: 97—98° um. Liefert mit Kalilauge 3.4.5-Triphenyl-isoxazol (H., B. 44, 2020 Anm. 1).

S. 684, Z. 31 v. o. statt „Benzyl-dimethylacetal“— lies „Benzil-dimethylacetal“.

**$\alpha'$ -Nitro- $\alpha$ -methoxy-dibenzyl vom Schmelzpunkt 97—98°,  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -methoxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl-äthan vom Schmelzpunkt 97—98°**  $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 684). B. Aus den beiden Formen des  $\alpha$ -Nitro-stilbens s. oben. Aus dem Stereoisomeren vom Schmelzpunkt 130—131° beim Durchleiten von Luft durch eine mit Salmiak versetzte Lösung in methylalkoholischem Natriummethylat (HEIM, B. 44, 2015). — Derbe, durchsichtige Krystalle (aus Petroläther). — Wird bei längerem Erhitzen auf 170° nur zum geringen Teil verändert.

**$\alpha'$ -Nitro- $\alpha$ -äthoxy-dibenzyl,  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -äthoxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl-äthan**  $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 684). B. Durch Einw. von 2 Mol Natriumäthylat auf 1 Mol hochschmelzendes  $\alpha,\alpha'$ -Dinitro-stilben in Alkohol (ANGELI, ALESSANDRI, R. A. L. [5] 19 I, 787).

3.  **$\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-oxy-phenyl]-äthan**  $C_{14}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-äthan**  $C_{17}H_{14}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-äthylen und Brom in  $CS_2$  in der Kälte (BUSIGNIES, C. r. 151, 517). — F: 115°.

**$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]-äthan**  $C_{16}H_{16}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]-äthylen und Brom in  $CS_2$  in der Kälte (BUSIGNIES, C. r. 151, 517). — F: 90°.

4. *a-Oxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl- $\delta$ than, Methyl-diphenyl-carbinol*  $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot OH$  (S. 685). B. Durch Einw. von Benzylacetat auf Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung (STADNIKOW, *Ж.* 47, 2118; *C.* 1916 II, 388). — Prismen (aus Ligroin). F: 82—83° (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] 87, 307), 81° (SABATIER, MURAT, *C. r.* 154, 1772; *A. ch.* [9] 4, 285), 81—82° (ST.). Kp: 285—290° (Zers.) (S., M.). — Geht beim Überleiten über  $ThO_2$  oberhalb 300° in  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-äthylen über (S., M.).

Oxalsäure-bis- $[\alpha,\alpha$ -diphenyl-äthylester]  $C_{30}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_6H_5)_2$ . B. In geringer Menge bei Einw. von Oxalylchlorid auf Methyl-diphenyl-carbinol in Gegenwart von Pyridin (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* 40, 431). — Pyramiden (aus Benzol). Erweicht bei 110°; zersetzt sich zwischen 170° und 185°. Unlöslich in kaltem Benzol.

5.  *$\alpha$ -Oxy-2-methyl-diphenylmethan, Phenyl-o-tolyl-carbinol, 2-Methyl-benzhydrol*  $C_{14}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von 2-Methyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* 38, 118) oder mit siedender alkoholischer Kalilauge (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* 31, 347). Aus o-Tolyl-magnesiumbromid und Benzaldehyd in Äther (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 41, 1117; *C.* 1910 I, 32). — Prismen (aus Ligroin). F: 96° (TSCH.; C.), 91° (M., VAN CH.). Kp: 323° (ohne Zers.) (M., VAN CH.); zersetzt sich bei der Destillation (TSCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (TSCH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (TSCH.).

6.  *$\alpha$ -Oxy-3-methyl-diphenylmethan, Phenyl-m-tolyl-carbinol, 3-Methyl-benzhydrol*  $C_{14}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Reduktion von 3-Methyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* 38, 118). Aus 3-Methyl-benzophenon durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* 31, 348). — Nadeln (aus Petroläther). F: 53° (M., VAN CH.), 61° (C.). Löslich in 80%igem Alkohol (C.).

7.  *$\alpha$ -Oxy-4-methyl-diphenylmethan, Phenyl-p-tolyl-carbinol, 4-Methyl-benzhydrol*  $C_{14}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$  (S. 686). B. Bei der Reduktion von 4-Methyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (W. D. COHEN, *R.* 38, 118). Aus je 1 Mol Benzaldehyd und p-Tolylmagnesiumjodid (MARSHALL, *Soc.* 107, 516; J. B. COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* 107, 894). — F: 58° (M.), 57° (C., M., W.), 52° (SABATIER, MURAT, *C. r.* 158, 763; *A. ch.* [9] 4, 259), 48° (C.). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 350—380° zu Phenyl-p-tolyl-methan reduziert (S., M.). Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform wenig Benzaldehyd und Bis-[4-methyl-benzhydryl]-äther (KÖHLER, PATCH, *Am. Soc.* 38, 1215).

Ein schwach linksdrehendes Phenyl-p-tolyl-carbinol entsteht beim Erwärmen des Hydrochlorids des aktiven  $\alpha$ -Amino-4-methyl-diphenylmethans mit  $NaNO_2$  in wäbr. Lösung (J. B. COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* 107, 895).

Bis-[4-methyl-benzhydryl]-äther  $C_{18}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Brom auf Phenyl-p-tolyl-carbinol in Chloroform (KÖHLER, PATCH, *Am. Soc.* 38, 1215). — Krystalle. F: 105°.

Oxalsäure-bis-[4-methyl-benzhydrylester]  $C_{30}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Oxalylchlorid auf Phenyl-p-tolyl-carbinol in Gegenwart von Pyridin bei 0° (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* 40, 430). — Krystalle (aus Ligroin). F: 86—87°.

2'-Chlor- $\alpha$ -oxy-4-methyl-diphenylmethan, [2-Chlor-phenyl]-p-tolyl-carbinol, 2'-Chlor-4-methyl-benzhydrol  $C_{14}H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4Cl$ . B. Bei der Reduktion von 2'-Chlor-4-methyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* 38, 117). — F: 67°. Löslich in 80%igem Alkohol.

4'-Chlor- $\alpha$ -oxy-4-methyl-diphenylmethan, [4-Chlor-phenyl]-p-tolyl-carbinol, 4'-Chlor-4-methyl-benzhydrol  $C_{14}H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4Cl$ . B. Durch Reduktion von 4'-Chlor-4-methyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* 38, 117). — F: 67,5°.

8. *1'-Oxy-1- $\beta$ -butenyl-naphthalin,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[naphthyl-(1)]- $\beta$ -butylen, Propenyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol*  $C_{14}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot CH_3$ . B. Aus Crotonaldehyd und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther (SZURAKOWSKI, *Ж.* 41, 1693; *C.* 1910 I, 1144). — Schwach riechendes, dickflüssiges Öl. Kp<sub>11</sub>: 204—210°.

## 5. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O$ .

1.  *$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[2-oxy-phenyl]-propan, 2-[ $\gamma$ -Phenyl-propyl]-phenol*  $C_{15}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[2-amino-phenyl]-propan durch Diazotieren und Verkothen in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* 45, 2187). — Gelbes, zähes Öl. Kp<sub>15</sub>: 198—202° (geringe Zers.).

2. *a-Phenyl-γ-[4-oxyl-phenyl]-propan, 4-[γ-Phenyl-propyl]-phenol*  $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus *a*-Phenyl-γ-[4-amino-phenyl]-propan durch Diazotieren und Verkochen in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, B. 46, 1519). — Zähes Öl.  $K_{p18}$ : 215—220° (geringe Zers.).

3. *a-Oxy-α,γ-diphenyl-propan, α,γ-Diphenyl-propylalkohol*  $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  (S. 686). B. Durch Reduktion von Dibenzoylmethan mit Natrium und Alkohol (BAUER, C. r. 154, 1094). —  $K_{p13}$ : 189—191°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung *ω*-Benzyl-acetophenon.

4. *β-Oxy-α,β-diphenyl-propan, Methyl-phenyl-benzyl-carbinol*  $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$  (S. 687). B. Aus Acetophenon und Benzylmagnesiumchlorid (SABATIER, MURAT, C. r. 155, 386; A. ch. [9] 4, 287). —  $K_p$ : 289—292°. — Geht beim Leiten über  $ThO_2$  bei 300° vollständig in *a*-Methyl-stilben über.

5. *a-Oxy-α,α-diphenyl-propan, α,α-Diphenyl-propylalkohol, Äthyl-diphenyl-carbinol*  $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 687). F: 95° (SABATIER, MURAT, C. r. 155, 387; A. ch. [9] 4, 288). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, Bl. [4] 11, 121. — Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht neben *α,α*-Diphenyl-*a*-propylen eine geringe Menge *γ,γ*-Diphenyl-*a*-propylen (S., M.).

6. *a-Oxy-β,β-diphenyl-propan, β,β-Diphenyl-propylalkohol*  $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Behandeln von *α,α*-Diphenyl-propionaldehyd mit tert. Butylmagnesiumchlorid in Äther (FAWORSKI, Ж. 50, 78; C. 1923 III, 668). —  $K_{p15}$ : 186—187°.  $D_4^{20}$ : 1,0968;  $D_4^{25}$ : 1,0835. — Gibt mit  $KMnO_4$  in Aceton *α,α*-Diphenyl-propionsäure. Gibt mit  $KHSO_4$  bei 140—180° oder mit  $SOCl_2$  bei Gegenwart von Pyridin in der Kälte *α,β*-Diphenyl-*a*-propylen. — Das Phenylurethan schmilzt bei 148—149° (F.).

Acetat  $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $K_{p14}$ : 182—183° (FAWORSKI, Ж. 50, 78; C. 1923 III, 668).

7. *a-Oxy-α-phenyl-α-p-tolyl-äthan, α-Phenyl-α-p-tolyl-äthylalkohol, Methyl-phenyl-p-tolyl-carbinol*  $C_{16}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$  (S. 688). B. Aus Acetophenon und *p*-Tolylmagnesiumjodid in Äther (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, Soc. 107, 894). —  $K_{p25}$ : 175°.

8. *4-Oxy-3-äthyl-diphenylmethan, 6-Oxy-1-äthyl-3-benzyl-benzol, 2-Äthyl-4-benzyl-phenol*  $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot OH$ . B. Man kocht 5-Benzyl-cumaran mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und erhitzt das ölige Reaktionsprodukt mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure zum Sieden (MARSHALK, B. 43, 1697). — Öl.  $K_{p18}$ : 323°. Flüchtig mit Wasserdampf.

Methyläther, 2-Äthyl-4-benzyl-anisol  $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Äthyl-4-benzyl-phenol in Alkohol drehen mit Dimethylsulfat und Natronlauge (MARSHALK, B. 43, 1698). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf *o*-Äthyl-anisol in  $CS_2$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  und Reduktion des entstandenen 4-Methoxy-3-äthyl-benzophenons mit Natrium und Alkohol (M.). — Öl.  $K_{p20}$ : 307—311°.  $n_D$ : 1,566. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und  $FeCl_3$  eine dunkelorange Färbung.

9. *α-Oxy-4,4'-dimethyl-diphenylmethan, Di-p-tolyl-carbinol, 4,4'-Dimethyl-benzhydrol*  $C_{16}H_{16}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot OH$  (S. 688). B. Bei der Reduktion von 4,4'-Dimethyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, R. 38, 119). — F: 67—68°.

## 6. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{16}O$ .

1. *β-Oxy-α,β-diphenyl-butan, Äthyl-phenyl-benzyl-carbinol*  $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$  (S. 689). B. Bei Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Äthylphenylketon (SABATIER, MURAT, C. r. 156, 1431; A. ch. [9] 4, 291). — Geht bei der Destillation unter Atmosphärendruck vollständig in flüssiges *α,β*-Diphenyl-*a*-butylen über.

2. *α-Oxy-β-methyl-α,α-diphenyl-propan, Isopropyl-diphenyl-carbinol*  $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Benzophenon und Isopropylmagnesiumjodid (SABATIER, MURAT, C. r. 156, 1433; A. ch. [9] 4, 294). Aus Phenylmagnesiumbromid und Isobuttersäureäthylester (S., M.). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck vollständig in *α,α*-Dimethyl-*β,β*-diphenyl-äthylen über.

3. *γ-Oxy-β,β-diphenyl-butan, α-Methyl-β,β-diphenyl-propylalkohol*  $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von *α*-Methyl-*α,α*-diphenyl-aceton mit Natrium in Alkohol (MEERWEIN, A. 405, 174 Anm. 1). Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure *α,β*-Dimethyl-*α,β*-diphenyl-äthylen.

7. Oxy-Verbindungen  $C_{17}H_{30}O$ .

1.  *$\alpha$ -Oxy- $\alpha,\epsilon$ -diphenyl-pentan,  $\alpha,\epsilon$ -Diphenyl- $n$ -amylalkohol*  $C_{17}H_{30}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$ . Die von SORGE (B. 35, 1066) als  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\epsilon$ -diphenyl-pentan (*Hptw.*, S. 690) beschriebene Verbindung hat nach STRAUS (A. 393, 303 Anm. 1) wahrscheinlich eine andere Konstitution. — B. Durch Reduktion von  $\alpha$ -Oxo- $\alpha,\epsilon$ -diphenyl-pentan mit Natrium und Alkohol (STRAUS, A. 393, 303; BORSCHKE, WOLLEMAN, B. 45, 3722). Durch Reduktion von  $\gamma$ -Chlor- $\epsilon$ -oxy- $\alpha,\epsilon$ -diphenyl- $\alpha,\gamma$ -pentadien mit Wasserstoff in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von kolloidalem Palladium und Natrium-methylat unter  $1\frac{1}{2}$  Atm. Überdruck (St.). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 201—204° (St.);  $Kp_{15}$ : 217° (B., W.). — Liefert bei der Oxydation mit  $K_2Cr_2O_7$  in schwefelsaurer Lösung  $\alpha$ -Oxo- $\alpha,\epsilon$ -diphenyl-pentan (St.). Gibt beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid wenig  $\alpha,\epsilon$ -Diphenyl- $\alpha$ -amylen und reichliche Mengen einer Verbindung  $(C_{17}H_{18})_x(?)$  (Ergw. Bd. V, S. 316) (B., W.).

2.  *$\gamma$ -Oxy- $\alpha,\epsilon$ -diphenyl-pentan, Di- $\beta$ -phenäthyl-carbinol,  $\beta,\beta'$ -Dibenzyl-isopropylalkohol*  $C_{17}H_{30}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Reduktion von  $\alpha,\alpha'$ -Dibenzyl-aceton mit Natrium in siedendem Alkohol (BORSCHKE, WOLLEMAN, B. 45, 3720). — Krystallmasse. F: 47—48°.  $Kp_{11}$ : 218°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Geht bei der Destillation mit  $ZnCl_2$  unter vermindertem Druck in  $\alpha,\epsilon$ -Diphenyl- $\beta$ -amylen über.

3.  *$\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\alpha,\delta$ -diphenyl-butan, Methyl-benzyl- $\beta$ -phenäthyl-carbinol*  $C_{17}H_{30}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzylaceton und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (ORECHOW, MEERSON, B. 45, 1927). — Nadeln (aus Ligroin). F: 50—51°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

4.  *$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzyl-butan, Äthyl-dibenzyl-carbinol*  $C_{17}H_{30}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl-aceton und  $C_2H_5 \cdot MgI$  (SABATIER, MURAT, C. r. 156, 1953; A. ch. [9] 4, 297). Aus Propionsäureäthylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (DAVIES, KIPPING, Soc. 99, 299). — Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 193° (D., K.). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck vollständig in  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzyl- $\alpha$ -butylen über (S., M.). Gibt mit  $PBr_3$  in Äther  $\alpha$ -Brom- $\alpha,\alpha$ -dibenzyl-propan (D., K.).

5.  *$\delta$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\delta,\delta$ -diphenyl-butan, Isobutyl-diphenyl-carbinol*  $C_{17}H_{30}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ . B. Aus Isovaleriansäuremethylester und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (SABATIER, MURAT, C. r. 156, 1952; A. ch. [9] 4, 296). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck vollständig in  $\gamma$ -Methyl- $\alpha,\alpha$ -diphenyl- $\alpha$ -butylen über.

6.  *$\alpha$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-propan,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-propylalkohol, tert.-Butyl-diphenyl-carbinol*  $C_{17}H_{30}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_2$ . B. Aus  $\omega,\omega,\omega$ -Trimethyl-acetophenon und Phenylmagnesiumbromid in Äther (LUCAS, C. r. 150, 1060; RAMART-LUCAS, C. r. 154, 1088; A. ch. [8] 30, 366, 390). Aus Trimethyl-essigsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (SCHLENK, A. 394, 212). — Viscose Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ : 178—180°;  $D_4^{20}$ : 1,0515;  $n_D^{20}$ : 1,5680;  $n_D^{25}$ : 1,5731;  $n_D^{30}$ : 1,5680;  $n_D^{35}$ : 1,5971 (R.-L.). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in  $\beta$ -Methyl- $\gamma,\gamma$ -diphenyl- $\alpha$ -butylen über (R.-L.; vgl. BATEMAN, MARVEL, Am. Soc. 49, 2915). Liefert bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig Benzophenon, etwas Acetophenon und  $CO_2$  (R.-L.). Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid bei Zimmertemperatur  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -tert.-butyl-diphenylmethan (R.-L.). Beim Sättigen der äther. Lösung mit Chlorwasserstoff und Kochen des Reaktionsprodukts mit Acetylchlorid entsteht  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -methyl- $\gamma,\gamma$ -diphenyl-butan (SCHL.; BATEMAN, MARVEL, Am. Soc. 49, 2916; CONANT, BIGELOW, Am. Soc. 50, 2041). Liefert bei Einw. eines Gemisches von Acetanhydrid und Acetylchlorid  $\beta$ -Methyl- $\gamma,\gamma$ -diphenyl- $\alpha$ -butylen und geringe Mengen  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -methyl- $\gamma,\gamma$ -diphenyl-butan (R.-L.; R., C. r. 173, 1182; BA., M.; C., Br.).

7.  *$\alpha$ -Oxy-2.4.2'.4'-tetramethyl-diphenylmethan, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-benzhydrol*  $C_{17}H_{30}O = (CH_3)_2C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(CH_3)_2$ . B. Bei der Reduktion von 2.4.2'.4'-Tetramethyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, R. 38, 119). — F: 87°. Leicht löslich in Alkohol.

8. Oxy-Verbindungen  $C_{18}H_{32}O$ .

1.  *$\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -methyl- $\alpha,\epsilon$ -diphenyl-pentan, Methyl-di- $\beta$ -phenäthyl-carbinol*  $C_{18}H_{32}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Hydrierung von Methyl-bis-phenylacetylenyl-carbinol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (SALKIND, Z. 50, 25; C. 1923 III, 1391); Geschwindigkeit dieser Reaktion: S. — Krystallisiert aus verd. Alkohol mit  $H_2O$ . F: 51°.  $D_4^{20}$ : 1,0334;  $D_4^{25}$ : 1,0240.  $n_D^{20}$ : 1,5515. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum.

2.  *$\gamma$ -Oxy- $\beta$ , $\beta$ -dimethyl- $\gamma$ , $\delta$ -diphenyl-butan, tert.-Butyl-phenyl-benzyl-carbinol*  $C_{18}H_{22}O = (CH_3)_3C \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\omega$ , $\omega$ , $\omega$ -Trimethyl-acetophenon und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (LUCAS, *C. r.* 150, 1060; RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] 30, 363, 394). — Viscose Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ : 175—178°. Wurde einmal in Krystallen vom Schmelzpunkt 50—51° erhalten (R.-L.). — Die feste bzw. flüssige Form liefert beim Kochen unter gewöhnlichem Druck oder beim Behandeln mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Acetylchlorid festes bzw. flüssiges  $\gamma$ , $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyl- $\alpha$ -butylen (L., *C. r.* 150, 1060; 152, 1773; R.-L.). Liefert bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in essigsaurer Lösung Benzoesäure,  $\omega$ , $\omega$ , $\omega$ -Trimethyl-acetophenon und eine Verbindung  $C_{18}H_{20}O$  (s. u.) (L., *C. r.* 152, 1773; R.-L.).

Verbindung  $C_{18}H_{20}O$ . B. Bei der Oxydation von  $\gamma$ , $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyl- $\alpha$ -butylen oder von tert.-Butyl-phenyl-benzyl-carbinol mit  $CrO_3$  in essigsaurer Lösung (LUCAS, *C. r.* 152, 1773; RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] 30, 365). — Krystalle. F: 131°. — Bildet weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon, noch ein Phenylurethan.

## 9. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{24}O$ .

1.  *$\gamma$ -Oxy- $\alpha$ , $\eta$ -diphenyl-heptan,  $\beta$ -Phenäthyl- $[\delta$ -phenyl-butyl]-carbinol*  $C_{19}H_{24}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Reduktion von  $\gamma$ -Oxo- $\alpha$ , $\eta$ -diphenyl-heptan mit Natrium und Alkohol (BORSCHÉ, WOLLEMAN, *B.* 45, 3724). — Krystalle (aus Alkohol). F: 42—43°.  $Kp_{11}$ : 233°. — Liefert beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$   $\alpha$ , $\eta$ -Diphenyl- $\beta$  (oder  $\gamma$ )-heptylen.

2.  *$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ , $\alpha$ -diphenyl-butan*  $C_{19}H_{24}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(CH_3)(C_2H_5)_2$ . B. Aus  $\omega$ -Methyl- $\omega$ , $\omega$ -diäthyl-acetophenon und  $C_2H_5 \cdot MgBr$  in Äther (RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] 30, 373, 402). — Dicke Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ : 200—205°.  $D_4^{20}$ : 0,9501;  $n_D^{20}$ : 1,5657;  $n_D^{25}$ : 1,5703. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Benzophenon und Methyl-diäthyl-methan. Liefert bei der Behandlung mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Acetylchlorid einen Kohlenwasserstoff  $C_{19}H_{22}$  (Ergw. Bd. V, S. 318).

3.  *$\alpha$ -Oxy-2.4.5.2'.4'.5'-hexamethyl-diphenylmethan, Dipseudo-cumyl-carbinol, 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-benzhydrol*  $C_{19}H_{24}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . B. Durch Reduktion von Dipseudo-cumyl-keton mit Natriumamalgam in absol. Alkohol (WENZEL, *M.* 35, 991). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensiv rote Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Acetat  $C_{21}H_{26}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ . B. Durch Kochen von 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-benzhydrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WENZEL, *M.* 35, 993). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

## 10. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{26}O$ .

1.  *$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -äthyl- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyl-pentan*  $C_{20}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(CH_3)(C_2H_5)_2$ . B. Aus  $\omega$ -Methyl- $\omega$ , $\omega$ -diäthyl-acetophenon und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] 30, 375, 400). — Erstarrt bei —50° zu einer glasigen Masse.  $Kp_{15}$ : 200—202°.  $D_4^{20}$ : 0,9791.  $n_D^{20}$ : 1,5525;  $n_D^{25}$ : 1,5570;  $n_D^{30}$ : 1,5794. — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Desoxybenzoin und Methyl-diäthyl-methan. Liefert bei der Behandlung mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -äthyl- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyl- $\alpha$ -amylen.

2.  *$\alpha$ -Oxy- $\beta$ , $\beta$ -diäthyl- $\alpha$ , $\alpha$ -diphenyl-butan,  $\beta$ , $\beta$ -Diäthyl- $\alpha$ , $\alpha$ -diphenyl-butyl-alkohol*  $C_{20}H_{26}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(C_2H_5)_3$ . B. Aus  $\omega$ , $\omega$ , $\omega$ -Triäthyl-acetophenon und  $C_2H_5 \cdot MgBr$  in Äther (RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] 30, 377, 405). — Krystalle. F: 47—48°.  $Kp_{17}$ : 215—220°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wie auch bei der Einw. von Acetanhydrid und Acetylchlorid Benzophenon und Triäthylmethan.

11.  *$\varepsilon$ -Oxy- $\alpha$ , $\iota$ -diphenyl-nonan, Bis- $[\delta$ -phenyl-butyl]-carbinol*  $C_{21}H_{28}O = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Reduktion von  $\varepsilon$ -Oxo- $\alpha$ , $\iota$ -diphenyl-nonan mit Natrium und Alkohol (BORSCHÉ, WOLLEMAN, *B.* 45, 3725). — Zähflüssigkeit von eigenartigem Geruch.  $Kp_{11}$ : 251°. — Gibt beim Erhitzen mit wasserfreiem  $ZnCl_2$   $\alpha$ , $\iota$ -Diphenyl- $\delta$ -nonylen.

12. 9-Oxy- $\beta,\beta,\zeta$ -Trimethyl- $\alpha,\iota$ -diphenyl-nonan  $C_{24}H_{34}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Citronellal und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (RUPP, A. 402, 161, 184). — Dickes Öl.  $K_p$ : 243° bis 244°.

13.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-hexadecan,  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-hexadecylalkohol, Pentadecyl-diphenyl-carbinol  $C_{26}H_{42}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Palmitinsäuremethylester und  $C_6H_5 \cdot MgI$  in Äther (RYAN, DILLON, C. 1913 II, 2049). — Prismen (aus Petroläther). F: 47—48°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

14.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-octadecan,  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-octadecylalkohol, Heptadecyl-diphenyl-carbinol  $C_{33}H_{48}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Stearinsäuremethylester und  $C_6H_5 \cdot MgI$  in Äther (RYAN, DILLON, C. 1913 II, 2050). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58°. Leicht löslich in Petroläther, sehr leicht in Chloroform und Benzol.

15.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-octakosan, Heptakosyl-diphenyl-carbinol  $C_{46}H_{66}O = C_{27}H_{55} \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$  oder  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-nonakosan, Octakosyl-diphenyl-carbinol  $C_{41}H_{68}O = C_{28}H_{57} \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . Zur Zusammensetzung vgl. die Ausführungen bei Montansäure, Ergw. Bd. II, S. 183. — B. Aus Montansäureäthylester und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Äther (RYAN, ALGAR, C. 1913 II, 2051). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, löslich in Petroläther, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

16.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -di-p-tolyl-octakosan, Heptakosyl-di-p-tolyl-carbinol  $C_{42}H_{70}O = C_{27}H_{55} \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot OH$  oder  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -di-p-tolyl-nonakosan, Octakosyl-di-p-tolyl-carbinol  $C_{43}H_{72}O = C_{28}H_{57} \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot OH$ . Zur Zusammensetzung vgl. die Ausführungen bei Montansäure, Ergw. Bd. II, S. 183. — B. Aus Montansäureäthylester und p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (RYAN, ALGAR, C. 1913 II, 2051). — Nadeln (aus Alkohol). F: 51—52°.

## 9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$ .

1. 9-Oxy-fluoren, Fluorenol, Fluorenalkohol, Diphenylencarbinol

$C_{13}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot OH$  (S. 691). B. Aus 9-Oxy-9-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-fluoren beim

Schmelzen oder beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (MEERWEIN, A. 396, 246). Durch Reduktion von Fluorenol mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, R. 38, 119). Aus Diphenylendiazomethan und etwas konz. Salzsäure in verd. Alkohol (STAUDINGER, GAULE, B. 49, 1956). — Nadeln (aus Petroläther). F: 153° (St., G.), 158—159° (C.). Schwer löslich in 80%igem Alkohol (C.). — Wird an der Luft allmählich zu Fluorenol oxydiert (C.). Löst man Fluorenol in einer verd. Lösung von Kaliumalkoholat in Alkohol, so tritt eine braune Färbung auf, die beim Schütteln der Lösung mit Luft verschwindet; der Vorgang kann wiederholt werden, bis alles Fluorenol zu Fluorenol oxydiert ist (C.).

Di-[fluorenyl-(9)]-äther  $C_{26}H_{18}O = (C_{13}H_9)_2O$  (S. 692). B. Durch Schütteln von 9-Chlor-fluoren mit  $Ag_2O$  in trockenem Toluol bei 90—100° (KLIEGL, B. 43, 2490). — Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 228°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol und Toluol. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und konz. Bromwasserstoffsäure 9-Brom-fluoren.

9-Acetoxy-fluoren, Fluorenyl-(9)-acetat  $C_{15}H_{12}O_2 = C_{13}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 692). B. Aus Diphenylendiazomethan und Eisessig (STAUDINGER, GAULE, B. 49, 1956). — F: 75°.

## 2. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O$ .

1. 2-Oxy-stilben,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]-äthylen  $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**4'-Nitro-2-methoxy-stilben**  $C_{15}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Salicylaldehyd-methyläther mit 4-Nitro-phenylessigsäure in Gegenwart von Piperidin auf 120° (PFEIFFER, B. 48, 1795). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig, Alkohol und Äther.

**2. 3-Oxy-stilben,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[3-oxy-phenyl]-äthylen**  $C_{14}H_{11}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**4'-Nitro-3-methoxy-stilben**  $C_{15}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von 3-Methoxy-benzaldehyd und 4-Nitro-phenylessigsäure in Gegenwart von Piperidin auf 160° (PFEIFFER, B. 48, 1795). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 87°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Äther und Eisessig, schwerer löslich in Alkohol.

**3. 4-Oxy-stilben,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-äthylen**  $C_{14}H_{11}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 693). B. Beim Erhitzen von p-Oxy-benzaldehyd und Phenylessigsäure in Gegenwart von Piperidin auf 150° (HEWITT, LEWCOCK, POPE, Soc. 101, 605, 609). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 184,5° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol. Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Natronlauge: H., L., P. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

**4-Methoxy-stilben**  $C_{14}H_{11}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ .

a) Feste Form, stabile Form (S. 693). Zur Konfiguration vgl. STOERMER, PRIGGE, A. 409, 33. — B. Aus 4-Oxy-stilben und Dimethylsulfat in Gegenwart von verd. Alkali (HEWITT, LEWCOCK, POPE, Soc. 101, 606, 609). Aus hochschmelzender 4-Methoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure durch Destillation bei gewöhnlichem Druck (St., P.) oder durch Erhitzen mit Piperidin (H., L., P.). — Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol: H., L., P. Petrol-äther vom Kp: 30—50° löst bei 18° 0,36% 4-Methoxy-stilben (St., P.). — Lagert sich in Benzol-Lösung bei Bestrahlung mit ultravioletem Licht ziemlich rasch in die flüssige Form um (St., P.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (H., L., P.).

S. 693, Z. 24 v. u. statt „2539“ lies „2536“.

b) Flüssige Form, labile Form. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, PRIGGE, A. 409, 33. — B. Aus festem 4-Methoxy-stilben in Benzol-Lösung durch Bestrahlung mit ultravioletem Licht (St., P.). — Öl von eigentümlich süßlichem Geruch. Kp<sub>15</sub>: 143—145° (das Destillat schied nach längerem Aufbewahren Krystalle der stabilen Form ab). Ist bei gewöhnlicher Temperatur mit Petroläther mischbar. — Lagert sich bei der Destillation unter 15 mm Druck bei ca. 170° vollständig in die stabile Form um.

**2'-Nitro-4-methoxy-stilben**  $C_{15}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 2'-Nitro-4-methoxy-4'-amino-stilben durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkohlen des Diazoniumsalzes mit Alkohol (PFEIFFER, B. 48, 1793). — Dunkelgelbe Nadeln. F: 88—90°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

**4'-Nitro-4-oxy-stilben**  $C_{14}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus 4-Acetoxy- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-zimtsäure durch Kochen mit Alkohol und rauchender Salzsäure oder durch Erhitzen mit Piperidin (HEWITT, LEWCOCK, POPE, Soc. 101, 606). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193° (unkorr.). Alkali färbt die hellgelbe alkoholische Lösung tiefbraun. Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Natronlauge: H., L., P.

**4'-Nitro-4-methoxy-stilben**  $C_{15}H_{13}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 693). B. Durch Erhitzen von 4-Nitro-phenylessigsäure mit Anisaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf ca. 130° (PFEIFFER, B. 48, 1793). Beim Destillieren von 4-Methoxy- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-zimtsäure unter vermindertem Druck (HEWITT, LEWCOCK, POPE, Soc. 101, 607, 610). — Existiert in 2 Formen: Orangegelbe Blättchen (aus heißem Eisessig bzw. aus der konz. Lösung in Benzol durch Ligroin); grüngelbe Nadelchen (aus einer verd. Lösung in Benzol durch Ligroin), die bei ca. 100° orangegelb werden (Pf.). Beide Formen schmelzen bei 132—134° (Pf.), 132° (HEWITT, Priv.-Mitt.). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösungen: H., L., P. — Wird durch SnCl<sub>2</sub> zu 4-Methoxy-4'-amino-stilben reduziert (Pf.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (H., L., P.).

**2,4'-Dinitro-4-oxy-stilben**  $C_{14}H_9O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von 4-Oxy-benzaldehyd und 2,4-Dinitro-toluol in Gegenwart von Piperidin auf 160° (PFEIFFER, A. 411, 136). Durch Einw. einer gesättigten Lösung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Methanol auf 2,4'-Dinitro-4-acetoxy-stilben (Pf.). — Orangefarbige Blättchen (aus verd. Alkohol), tiefrote, bläulich schimmernde Krystalle (aus Xylol). F: 162°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Eisessig, Alkohol und Äther. Die gelbe alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge rotviolett.

**2,4'-Dinitro-4-methoxy-stilben**  $C_{15}H_{11}O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Anisaldehyd und 2,4-Dinitro-toluol in Gegenwart von Piperidin auf 180°



(PFEIFFER, A. 411, 132). — Orangerote Krystalle (aus Eisessig). F: 163°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol und Eisessig. Die Lösung in Benzol ist grünlich, die Lösung in Trichloressigsäure orangefarben (Pf., B. 48, 1804). — Wird durch Schwefelammonium in alkoh. Lösung zu 2'-Nitro-4-methoxy-4'-amino-stilben reduziert. Gibt mit Anilin ein Additionsprodukt. — Verbindung mit Benzol  $2C_{16}H_{12}O_5N_2 + C_6H_6$ . Orangerote Krystalle.

**2'-4'-Dinitro-4-acetoxy-stilben**  $C_{16}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2'-4'-Dinitro-4-oxy-stilben und Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur (PFEIFFER, A. 411, 134). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 148°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

**2'-4'-Dinitro-4-methyläthylacetoxy-stilben**  $C_{19}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 2'-4'-Dinitro-4-oxy-stilben und Methyläthylessigsäurechlorid auf dem Wasserbad (PFEIFFER, A. 411, 137). — Citronengelbe Nadelchen (aus Alkohol) oder Blättchen (aus  $CCl_4$ ). F: 123°.

**2'-4'-6'-Trinitro-4-methoxy-stilben**  $C_{16}H_{11}O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Anisaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf dem Wasserbade (PFEIFFER, B. 48, 1809). — Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 168° bis 169°. Löst sich in Eisessig und Benzol mit orangegelber, in Trichloressigsäure mit orangefarbener Farbe.

#### 4. *a*-Phenyl-*a*-[4-oxy-phenyl]-äthylen $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C:(CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

*a*-Phenyl-*a*-[4-methoxy-phenyl]-äthylen  $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C:(CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 695). Gibt mit 1 Mol Brom in  $CS_2$ -Lösung in der Kälte *a*,*β*-Dibrom-*a*-phenyl-*a*-[4-methoxy-phenyl]-äthan (BUSIGNIES, C. r. 151, 517). Läßt man auf eine eisgekühlte Lösung von *a*-Phenyl-*a*-[4-methoxy-phenyl]-äthylen in  $CS_2$  1 Mol Brom einwirken und destilliert den nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstand im Vakuum, so entstehen hochschmelzendes und niedrigschmelzendes *β*-Brom-*a*-phenyl-*a*-[4-methoxy-phenyl]-äthylen (STOERMER, SIMON, B. 37, 4166).

*a*-Phenyl-*a*-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen  $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C:(CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Äthoxy-benzophenon und  $CH_3 \cdot MgI$  (BUSIGNIES, C. r. 151, 516). — F: 71°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit 1 Mol Brom in  $CS_2$ -Lösung in der Kälte *a*,*β*-Dibrom-*a*-phenyl-*a*-[4-äthoxy-phenyl]-äthan.

5. *a*-Oxymethylen-diphenylmethan, *β*-Oxy-*a*,*a*-diphenyl-äthylen, *β*,*β*-Diphenyl-vinylalkohol  $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2C:CH \cdot OH$  ist desmotrop mit Diphenylacetaldehyd  $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$  (Syst. No. 653).

*a*-Äthoxymethylen-diphenylmethan, *β*-Äthoxy-*a*,*a*-diphenyl-äthylen, Äthyl-[*β*,*β*-diphenyl-vinyl]-äther  $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:CH \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 696). Zur Konstitution des von BUTTENBERG (A. 279, 329) bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Äthyl-[*β*,*β*-diphenyl-vinyl]-äther in alkoh. Lösung erhaltenen Kohlenwasserstoffs  $(C_{14}H_{10})_x$  vgl. PURDIE, ARUP, Soc. 97, 1538<sup>1)</sup>.

*a*-Acetoxymethylen-diphenylmethan, [*β*,*β*-Diphenyl-vinyl]-acetat  $C_{16}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Acetanhydrid auf *a*,*a*-Diphenyl-äthylen-glykol (TIFFENEAU, C. r. 150, 1183). Aus Diphenylacetaldehyd und Acetanhydrid (T.). — F: 59°.

### 3. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}O$ .

1. *γ*-Oxy-*a*,*γ*-diphenyl-*a*-propylen, Phenyl-styryl-carbinol  $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$ .

*a*-Chlor-*γ*-oxy-*a*,*γ*-bis-[4-chlor-phenyl]-*a*-propylen  $C_{12}H_9Cl_3 = C_6H_4Cl \cdot Cl:CH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 250. — B. Aus *a*,*γ*-Dichlor-*a*,*γ*-bis-[4-chlor-phenyl]-*a*-propylen durch feuchtes  $Ag_2O$  in Äther + Benzol (ST., ACKERMANN, B. 42, 1818). Aus *a*-Chlor-*γ*-brom-*a*,*γ*-bis-[4-chlor-phenyl]-*a*-propylen durch Behandlung mit Wasser oder feuchtem  $Ag_2O$  (ST., A. 370, 346). — Nadeln (aus  $CS_2$  + Petroläther). F: 67° bis 68° (ST., A.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe (ST., A.). Die Lösung in flüssigem  $SO_2$  ist farblos (ST., A.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei längerem Erwärmen mit Eisessig oder methylalkoholischer Salzsäure entsteht 4.4'-Dichlor-chalkon (ST., A.; vgl. a. St., A. 393, 255). Reagiert mit methylalkoholischer Salzsäure in

<sup>1)</sup> Vgl. dazu auch die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] erschienenen Arbeiten von BRAND (B. 54, 1992) und BLUM (B. 62, 882) sowie Ergw. Bd. V, S. 362 Anm. 1.

der Kälte langsam unter Bildung von  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -methoxy- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ -propylen (Str., A.). Gibt mit trockenem Chlorwasserstoff in Gegenwart von  $CaCl_2$  oder mit Acetylchlorid in Benzol  $\alpha,\gamma$ -Dichlor- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ -propylen (Str., A.). Gibt mit Bromwasserstoff  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -brom- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ -propylen (Str.).

$\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -methoxy- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{16}H_{13}OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot OCl \cdot CH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. Durch Einw. von Methanol auf  $\alpha,\gamma$ -Dichlor- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ -propylen (Str., ACKERMANN, B. 42, 1815) oder auf  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -brom- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ -propylen (Str., A. 370, 345). Durch längere Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -oxy- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ -propylen in der Kälte (Str., A.). — Hellgelbes Öl. — Beim Erwärmen der Lösung in Eisessig mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 4,4'-Dichlor-chalkon (Str., A.).

2.  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(\text{CH} \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

$\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{17}H_{18}O = C_6H_5 \cdot C(\text{CH} \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Äthoxy-benzophenon und  $C_2H_5 \cdot MgI$  (BUSIGNIES, C. r. 151, 516). — F: 54°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit 1 Mol Brom in  $CS_2$ -Lösung in der Kälte  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen.

$\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{16}H_{15}OBr = C_6H_5 \cdot C(\text{CBr} \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 699). Zur Bildung vgl. BUSIGNIES, C. r. 151, 517. — F: 52°.

$\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{17}H_{17}OBr = C_6H_5 \cdot C(\text{CBr} \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 1 Mol  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen in  $CS_2$ -Lösung in der Kälte (BUSIGNIES, C. r. 151, 517). — F: 48°.

3.  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -äthylen  $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(\text{CH}_3) \cdot C_6H_4(\text{CH}_3) \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von 6-Methyl-3-phenyl-cumaran mit alkoh. Kalilauge unter Druck auf 200° (STOERMER, B. 44, 1861). — Öl.  $Kp_{20}$ : 205°. Löslich in Alkali; läßt sich aus alkalischer Lösung ausäthern. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure intensiv rot.

4. 9-[ $\alpha$ -Oxy-äthyl]-fluoren,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[fluorenyl-(9)]-äthan, Methylfluorenyl-(9)-carbinol  $C_{15}H_{14}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot OH$ . B. Aus Fluorenyl-(9)-magnesiumbromid und Acetaldehyd in Äther (COURTOT, A. ch. [9] 4, 158, 220). — Farblose, sich rasch gelb färbende Krystalle (aus Ligroin). F: 102–103°. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure in Eisessig-Lösung 9-Äthyliden-fluoren.

Eine Verbindung, die von F. MAYER (B. 40, 2581, 2584) als 9-[ $\alpha$ -Oxy-äthyl]-fluoren oder 9-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-fluoren<sup>1)</sup> aufgefaßt wird, entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von mit Fluoren verunreinigtem 9-Äthyl-fluoren mit  $PbO$  auf 310°. — Pikrat  $C_{15}H_{14}O + C_6H_5O_7N_3$ . Dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 155–156°.

#### 4. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{16}O$ .

1.  $\delta$ -Oxy- $\delta,\delta$ -diphenyl- $\alpha$ -butylen, Allyl-diphenyl-carbinol  $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$  (S. 700).  $Kp_{27}$ : 183–184° (TARASSOW, Ж. 41, 1309; C. 1910 I, 739).  $D_{20}^{25}$ : 1,0720.  $n_D^{20}$ : 1,5918. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$   $\alpha,\gamma,\delta$ -Trioxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-butan, bei stärkerer Oxydation mit  $KMnO_4$   $\beta$ -Oxy- $\beta,\beta$ -diphenyl-propionsäure. Addiert Brom.

2. 1-[4-Oxy-benzyl]-hydrinden  $C_{16}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_4-CH-CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$

1-[4-Methoxy-benzyl]-hydrinden, 1-Anisyl-hydrinden  $C_{17}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_4-CH-CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ . B. Durch Hydrierung von 3-[4-Methoxy-benzal]-inden oder 1-[4-Methoxy-benzal]-hydrinden in Äther. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz (COURTOT, A. ch. [9] 5, 85). — Nadeln. F: 46–47°.  $Kp_{10}$ : 198–200°.

3. 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-hydrinden  $C_{16}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_4-CH-CH(C_6H_5) \cdot OH \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$ . B. Durch Hydrierung von 3-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-inden in Äther. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz (COURTOT, A. ch. [9] 5, 63). — Nadeln (aus Ligroin). F: 65°.  $Kp_{15}$ : 193–195°.

<sup>1)</sup> 9-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-fluoren ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] von v. BRAUN, ANTON (B. 62, 148) als dickes Öl vom  $Kp_{15}$ : 190–195° beschrieben worden, von dem kein Pikrat erhalten werden konnte (v. BRAUN, Priv.-Mitt.).

4. **9-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-fluoren, Dimethyl-fluorenyl-(9)-carbinol**  $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus Fluorenyl-(9)-magnesiumbromid und Aceton in Xylol bei 70° (COUBROT, A. ch. [9] 4, 161). — Prismen (aus Benzol). F: 103°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 9-[ $\alpha$ -Chlor-isopropyl]-fluoren.

### 5. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{18}O$ .

1.  **$\beta$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl- $\gamma$ -[4-oxy-phenyl]- $\alpha$ -butylen**  $C_{17}H_{18}O = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

$\beta$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl- $\gamma$ -[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -butylen  $C_{18}H_{20}O = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. RAMART, C. r. 179, 635. — B. Durch Kochen von tert.-Butyl-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Acetylchlorid (RAMART-LUCAS, A. ch. [8] 30, 396). — Wenig bewegliche Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 188—189°. Löslich in Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in essigsaurer Lösung 4-Methoxy-benzoesäure und 4-Methoxy-benzophenon.

$\beta$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl- $\gamma$ -[4-äthoxy-phenyl]- $\alpha$ -butylen  $C_{19}H_{22}O = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. RAMART, C. r. 179, 635. — B. Durch Kochen von tert.-Butyl-phenyl-[4-äthoxy-phenyl]-carbinol mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Acetylchlorid (RAMART-LUCAS, A. ch. [8] 30, 397).  $Kp_{15}$ : 198—200°. Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in essigsaurer Lösung 4-Äthoxy-benzoesäure und 4-Äthoxy-benzophenon.

2.  **$\delta$ -Oxy- $\delta$ -phenyl- $\delta$ -p-tolyl- $\alpha$ -butylen, Allyl-phenyl-p-tolyl-carbinol**  $C_{17}H_{18}O = CH_2 : C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Durch Einw. von Magnesium auf Phenyl-p-tolyl-keton und Allylbromid in Äther (KUSJMIN, Ж. 41, 1314; C. 1910 I, 739). —  $Kp_{20}$ : 201—202° (unter teilweiser Zers.). — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$   $\alpha,\gamma,\delta$ -Trioxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -p-tolyl-butan, bei stärkerer Oxydation  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure.

3.  **$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -cyclobutyl-diphenylmethan, Cyclobutyl-diphenyl-carbinol**  $C_{17}H_{18}O = H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Cyclobutancarbonsäureäthylester und Phenylmagnesiumjodid in Äther (KISHNER, Ж. 42, 1228; C. 1911 I, 544). — Krystalle (aus Petroläther). F: 54—54,5°.  $Kp_{15}$ : 198°.  $D_4^{20}$ : 1,0906 (unterkühlt).  $n_D^{20}$ : 1,5882 (unterkühlt). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. — Gibt mit HBr in Eisessig eine Verbindung  $C_{17}H_{17}Br$  (Ergw. Bd. V, S. 316). Liefert beim Erhitzen mit kristallisierter Oxalsäure Diphenylcyclobutylidenmethan (?) (Ergw. Bd. V, S. 337).

$\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -[1-brom-cyclobutyl]-diphenylmethan (?)  $C_{18}H_{19}OBr = (C_6H_5)_2C(C_2H_4Br) \cdot O \cdot CH_3$  (?). B. Beim Erhitzen der Verbindung  $C_{17}H_{17}Br$  (Ergw. Bd. V, S. 317) mit Methanol (KISHNER, Ж. 42, 1233). — Tafeln (aus Methanol). F: 81—81,5°.

6.  **$\gamma$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\delta$ -phenyl- $\gamma$ -benzyl- $\alpha$ -butylen, Isopropenyl-dibenzyl-carbinol**  $C_{18}H_{20}O = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. In sehr geringer Menge aus  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäureäthylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (PARRY, Soc. 99, 1173). — Wurde nicht rein erhalten. Öl.  $Kp_{15}$ : 165—168°.

7. **Cyclohexyl-diphenyl-carbinol**  $C_{19}H_{22}O = C_6H_{11} \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$  (S. 701). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ( $D$ : 1,96) und rotem Phosphor im Rohr auf 100° oder beim Erwärmen mit Amylalkohol und Natrium Cyclohexyl-diphenyl-methan (SCHMIDLIN, v. ESCHNER, B. 45, 892). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die warme Lösung von Cyclohexyl-diphenyl-carbinol in Petroläther oder beim Einleiten von Jodwasserstoff in die äther. Lösung entsteht Diphenyl-cyclohexyliden-methan. Bei der Einw. von rauchender Salzsäure im Rohr bei 100° entsteht [1-Chlor-cyclohexyl-(1)]-diphenyl-methan; analog verläuft die Reaktion mit Bromwasserstoffsäure. Bei längerem Kochen mit Eisessig oder bei der Behandlung mit Zink und Eisessig entsteht Diphenyl-cyclohexyliden-methan.

### 8. 1.7.7-Trimethyl-2- $\alpha$ -naphthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2- $\alpha$ -Naphthyl-borneol

$C_{20}H_{24}O$ ; s. nebenstehende Formel. B. Aus Campher und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid (BRADT, J. pr. [2] 98, 104). —  $H_2C - C(CH_3)_2 - C(C_6H_5)_2 \cdot OH$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad C(CH_3)_2$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $H_2C - CH - CH_3$   
 Krystalle (aus Ligroin und Alkohol). F: 122—124°.  $[\alpha]_D^{25}$ : -41,96° (in Benzol;  $c = 15$ ). — Liefert bei der Destillation einen bei 92—93° schmelzenden Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{22}$  (Ergw. Bd. V, S. 340).

10. Monoxy-Verbindungen  $C_{14}H_{10}O$ .1. Oxy-Verbindungen  $C_{14}H_{10}O$ .

1. **1-Oxy-anthracen,  $\alpha$ -Anthrol, Anthrol-(1)**  $C_{14}H_{10}O = C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH \\ CH \end{Bmatrix} C_6H_3 \cdot OH$  (S. 702). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Borsäure auf 195—200° 1-Oxy-2-[ $\alpha$ -carboxy-benzoyl]-anthracen (SCHAAFSCHMIDT, B. 49, 383). Über Kuppelung von  $\alpha$ -Anthrol mit Isatinderivaten zu Küpenfarbstoffen, die sich vom Anthracen-indol-indigo ableiten, vgl. z. B. BAYER & Co., D. R. P. 237199, 241825, 241826, 241827, 274299; C. 1911 II, 499; 1912 I, 181; 1914 I, 2080; *Frdl.* 10, 524, 525, 526, 527; 12, 279; KALLE & Co., D. R. P. 271519; C. 1914 I, 1236; *Frdl.* 11, 311; *Schultz, Tab.* No. 893.  $\alpha$ -Anthrol färbt auf Wolle fixierte Metallbeizen an (MÖHLAU, B. 52, 1733). — Verbindung von  $\alpha$ -Anthrol mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{14}H_{10}O + C_6H_3O_6N_3$ . Dunkelrotbraune Tafeln (aus Benzol). F: ca. 161° (Zers.) (CADRE, SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1354). — Verbindung von  $\alpha$ -Anthrol-kalium mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $KC_{14}H_9O + 2C_6H_3O_6N_3$ . Schwarze Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 275° (C., S.).

Äthyläther  $C_{14}H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$  (S. 702). Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{14}H_{10}O + C_6H_3O_6N_3$ . Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F: 149,5—150,5° (CADRE, SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1354).

2. **2-Oxy-anthracen,  $\beta$ -Anthrol, Anthrol-(2)**  $C_{14}H_{10}O = C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH \\ CH \end{Bmatrix} C_6H_3 \cdot OH$  (S. 702). Zersetzt sich bei 254—258° (ULLMANN, ÜRMÉNYI, B. 45, 2264). — Gibt mit Formaldehyd sowohl in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Salzsäure als auch in alkalischer Lösung Bis-[2-oxy-anthryl-(1)]-methan (U., Ü.). Liefert mit Acetaldehyd in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Salzsäure 9-Methyl-1.2; 7.8-dinaphtho-(2.3; 2'.3')-xanthen (Ü., Ü.).  $\beta$ -Anthrol färbt auf Wolle fixierte Metallbeizen an (MÖHLAU, B. 52, 1733). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{14}H_{10}O + C_6H_3O_6N_3$ . Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (CADRE, SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1354).

Äthyläther  $C_{14}H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$  (S. 703). Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{14}H_{10}O + C_6H_3O_6N_3$ . Ziegelrote Prismen (aus Benzol). F: 147° (CADRE, SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1354).

Dimethyl-anthryl-(2)-sulfoniumhydroxyd  $C_{16}H_{16}OS = C_6H_5 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht durch Erhitzen von Blei-anthryl-(2)-mercaptid mit Dimethylsulfat (KEHRMANN, SAVA, B. 45, 2898). Die wäßr. Lösung der Base ist gelb, die des methylschwefelsauren Salzes hellorange; beide Lösungen fluorescieren blau. —  $2C_{16}H_{16}S \cdot Cl + PtCl_4$ . Rötlichgelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

3. **9-Oxy-anthracen, Anthranol**  $C_{14}H_{10}O = C_6H_4 \begin{Bmatrix} C(OH) \\ CH \end{Bmatrix} C_6H_4$  ist desmotrop mit 9-Oxo-9.10-dihydro-anthracen, Anthron  $C_6H_4 < \begin{Bmatrix} CO \\ CH_2 \end{Bmatrix} C_6H_4$ , Syst. No. 654.

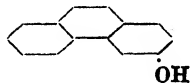
**9-Acetoxy-anthracen, Anthranylacetat**  $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 703). B. Durch Einw. von 1 Mol  $PbO_2$  auf Anthracen in Eisessig bei 50° (K. H. MEYER, A. 379, 75). In geringer Menge bei Belichtung einer Lösung von 9.10-Dihydro-anthracen in Acetanhydrid mit Sonnenlicht (H. MEYER, ECKERT, M. 39, 251). — F: 134° (M.). Fluoresciert blau (M.).

**10-Nitro-9-acetoxy-anthracen**  $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4 \begin{Bmatrix} C(O \cdot CO \cdot CH_3) \\ C(NO_2) \end{Bmatrix} C_6H_4$ . B. Aus 10-Nitro-anthron-(9) und Acetylchlorid in Pyridin (K. H. MEYER, SANDER, A. 398, 151). — Citronengelbe Blättchen oder Nadeln (aus Chloroform-Petroläther). Sintert bei 174°, wird wieder fest und schmilzt bei 182°.

4. **2-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(2)**  $C_{16}H_{10}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 704). F: 169° (SANDQVIST, A. 379, 90). — Pikrat. Rote Nadeln. F: 156°.



5. **3-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(3)**  $C_{16}H_{10}O$ , s. nebenstehende Formel (S. 705). Gibt in Benzol mit Blausäure und Chlorwasserstoff in Gegenwart von  $AlCl_3$  3-Oxy-4-formyl-phenanthren (SMITH, *Soc.* 109, 569).



[Phenanthryl-(3)-oxy]-fumarsäure  $C_{18}H_{12}O_5 = C_{16}H_9 \cdot O \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ . B. Durch kurzes Kochen äquimolekularer Mengen von trockenem Phenanthrol-(3)-natrium

und Chlorfumarsäureäthylester in Toluol und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (WATSON, Soc. 109, 305). — Farblose Masse (aus heißem Eisessig). F: 223°. — Gibt beim Kochen mit  $P_2O_5$  in Xylol und Destillieren des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck 5.8 (oder 6.7)-Naphtho-(1.2 oder 2.1)-chromon (?).

**3-Mercapto-phenanthren**  $C_{14}H_{10}S = C_{14}H_9 \cdot SH$ . B. Durch Kochen von Phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid mit Zinkstaub in schwefelsaurer Lösung (FIELD, Soc. 107, 1214). — Tafeln (aus Alkohol). F: 112—113°. Kp<sub>2</sub>: 205—210°. Leicht löslich in Natronlauge. — Wird in alkalischer Lösung durch Luft und in alkoh. Lösung durch Jod in Di-phenanthryl-(3)-disulfid übergeführt. Beim Destillieren des Bleisalzes unter vermindertem Druck entsteht Di-phenanthryl-(3)-sulfid. — Bleisalz. Gelber Niederschlag.

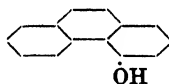
**Methyl-phenanthryl-(3)-sulfid**  $C_{15}H_{12}S = C_{14}H_9 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 3-Mercapto-phenanthren mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol unter Ausschluß von Luft (FIELD, Soc. 107, 1215). — Nadeln. F: 100°. Kp<sub>2</sub>: 240°. — Liefert bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig 3-Methylsulfon-phenanthrenchinon.

**Di-phenanthryl-(3)-sulfid**  $C_{28}H_{18}S = C_{14}H_9 \cdot S \cdot C_{14}H_9$ . B. Durch Destillation des Bleisalzes des 3-Mercapto-phenanthrens unter 2 mm Druck (FIELD, Soc. 107, 1216). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 225°. Kp<sub>2</sub>: 360°. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Eisessig.

**3-Acetylmercapto-phenanthren**  $C_{16}H_{14}OS = C_{14}H_9 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Mercapto-phenanthren und Acetylchlorid auf dem Wasserbad (FIELD, Soc. 107, 1216). — Nadeln (aus Petroläther). F: 93°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

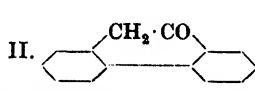
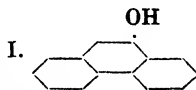
**Di-phenanthryl-(3)-disulfid**  $C_{28}H_{18}S_2 = C_{14}H_9 \cdot S \cdot S \cdot C_{14}H_9$ . B. Aus 3-Mercapto-phenanthren durch Einw. von Luft auf die Lösung in Natronlauge oder besser durch Einw. von Jod auf die alkoh. Lösung (FIELD, Soc. 107, 1215). — Nadeln (aus Benzol). F: 165°.

**6. 4-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(4)**  $C_{14}H_{10}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei längerem Erhitzen von  $\alpha$ -(Naphthyl-(2))- $\alpha$ -propylen- $\gamma$ -carbonsäure auf 100° (BEHREND, LUDEWIG, A. 379, 359, 361). Wurde nicht ganz rein erhalten. — Krystalle (aus Petroläther). F: 106—109°.



**Acetat**  $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 706). F: 58—59° (BEHREND, LUDEWIG, A. 379, 361).

**7. 9-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(9)**  $C_{14}H_{10}O$ , s. Formel I, bzw. **9-Oxo-9.10-dihydro-phenanthren, Phenanthron**  $C_{14}H_{10}O$ , s. Formel II (S. 706).



Verhalten der Lösung in konz. Schwefelsäure gegen Oxydationsmittel: J. SCHMIDT, LUMPF, B. 43, 797. Gibt mit 1 Mol Brom in siedendem  $CS_2$  3 (oder 6).10-Dibrom-9-oxy-phenanthren (SCH., SPOUN, B. 43, 1804). Gibt mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad Di-phenanthryl-(9)-amin (SCH., L., B. 43, 792).

**9-Acetoxy-phenanthren, Phenanthryl-(9)-acetat**  $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 707). B. Zur Bildung vgl. J. SCHMIDT, SPOUN, B. 43, 1804. — Sehr leicht löslich in  $CS_2$ . — Gibt mit 1 Mol Brom in  $CS_2$  3 (oder 6).10-Dibrom-9-oxy-phenanthren. Gibt mit Salpetersäure (D: 1,35) unter starker Kühlung 3 (oder 6).10-Dinitro-9-acetoxy-phenanthren.

**10-Chlor-9-oxy-phenanthren, 10-Chlor-phenanthrol-(9)**  $C_{14}H_9OCl = C_6H_4 \cdot CCl$   
 $C_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot OH$

bzw. **10-Chlor-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren**  $C_6H_4 \cdot CHCl$   
 $C_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot O$  (S. 707). Liefert mit Brom in  $CS_2$  (am besten im Sonnenlicht) 10-Chlor-3 (oder 6)-brom-9-oxy-phenanthren (J. SCHMIDT, LUMPF, B. 43, 428).

**3 (oder 6)-Brom-9-oxy-phenanthren**  $C_{14}H_9OBr = C_6H_4 \cdot Br \cdot CH$   
 $C_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot OH$  oder  $C_6H_4 \cdot CH$   
 $C_6H_4 \cdot Br \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot OH$

bzw. **3 (oder 6)-Brom-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren**  $C_6H_4 \cdot Br \cdot CH_2$   
 $C_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot O$  oder  $C_6H_4 \cdot CH_2$   
 $C_6H_4 \cdot Br \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot O$

B. Durch Reduktion von 10-Chlor-3 (oder 6)-brom-9-oxy-phenanthren mit Zinkstaub in siedender essigsaurer Lösung (J. SCHMIDT, LUMPF, B. 43, 429). — F: 190° nach vorangehendem Erweichen. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Schmelzen mit KOH bei 340° geringe Mengen 3.9 (oder 10)-Dioxy-phenanthren. Gibt beim Erwärmen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak Bis-[3 (oder 6)-brom-phenanthryl-(9)]-amin (SCH., L., B. 43, 793).

**3 (oder 6) - Brom - 9 - acetoxy - phenanthren**  $C_{16}H_{11}O_2Br = \begin{array}{c} C_6H_5Br \cdot CH \\ | \\ C_6H_4 - \dot{C} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$   
 oder  $\begin{array}{c} C_6H_5 - CH \\ | \\ C_6H_3Br \cdot \dot{C} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ . *B.* Durch Kochen von 3 (oder 6) - Brom - 9 - oxy - phenanthren mit Acetanhydrid und Eisessig (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* 43, 430). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). *F*: 135°.

**10-Chlor-3 (oder 6) - brom - 9 - oxy - phenanthren**  $C_{14}H_9OClBr = \begin{array}{c} C_6H_5Br \cdot CCl \\ | \\ C_6H_4 - \dot{C} \cdot OH \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_5 - CCl \\ | \\ C_6H_3Br \cdot \dot{C} \cdot OH \end{array}$  bzw. **10-Chlor-3 (oder 6) - brom - 9 - oxo - 9.10 - dihydro - phenanthren**  
 $\begin{array}{c} C_6H_5Br \cdot \dot{C} \cdot OH \\ | \\ C_6H_3Br \cdot CHCl \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_5 - CHCl \\ | \\ C_6H_4 - CO \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_5Br \cdot \dot{C} \cdot OH \\ | \\ C_6H_3Br \cdot CO \end{array}$ . *B.* Aus 10-Chlor-9-oxy-phenanthren und Brom in  $CS_2$  im Sonnenlicht (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* 43, 428). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 142°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalihydroxyden mit schwach grüner Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in siedendem Eisessig 3-Brom-phenanthrenchinon. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender Essigsäure 3 (oder 6) - Brom-9-oxy-phenanthren.

**10 - Chlor - 3 (oder 6) - brom - 9 - acetoxy - phenanthren**  $C_{16}H_{10}O_2ClBr = \begin{array}{c} C_6H_5Br \cdot CCl \\ | \\ C_6H_4 - \dot{C} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_5 - CCl \\ | \\ C_6H_3Br \cdot \dot{C} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ . *B.* Durch Kochen von 10-Chlor-3 (oder 6) - brom-9-oxy-phenanthren mit Acetanhydrid (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* 43, 429). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 158—159°.

**3 (oder 6).10 - Dibrom - 9 - oxy - phenanthren**  $C_{14}H_9OBr_2 = \begin{array}{c} C_6H_5Br \cdot CBr \\ | \\ C_6H_4 - \dot{C} \cdot OH \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_5 - CBr \\ | \\ C_6H_3Br \cdot \dot{C} \cdot OH \end{array}$  bzw. **3 (oder 6).10 - Dibrom - 9 - oxo - 9.10 - dihydro - phenanthren**  
 $\begin{array}{c} C_6H_5Br \cdot \dot{C} \cdot OH \\ | \\ C_6H_3Br \cdot CHBr \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_5 - CHBr \\ | \\ C_6H_4 - CO \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_5Br \cdot \dot{C} \cdot OH \\ | \\ C_6H_3Br \cdot CO \end{array}$ . *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf 9-Oxy-phenanthren oder 9-Acetoxy-phenanthren in  $CS_2$  (J. SCHMIDT, SPOUN, *B.* 43, 1804). — Krystalle (aus  $CS_2$ ). *F*: 135°. — Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig 3-Brom-phenanthrenchinon.

**3 (oder 6).10 - Dibrom - 9 - acetoxy - phenanthren**  $C_{16}H_{10}O_2Br_2 = \begin{array}{c} C_6H_5Br \cdot CBr \\ | \\ C_6H_4 - \dot{C} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_5 - CBr \\ | \\ C_6H_3Br \cdot \dot{C} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ . *B.* Aus 3 (oder 6).10-Dibrom-9-oxy-phenanthren und siedendem Acetanhydrid (J. SCHMIDT, SPOUN, *B.* 43, 1805). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 177°.

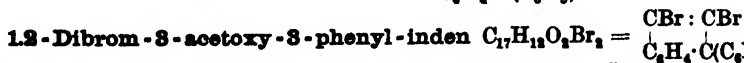
**3 (oder 6).10 - Dinitro - 9 - acetoxy - phenanthren**  $C_{16}H_{10}O_6N_4 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_5 - C \cdot NO_2 \\ | \\ C_6H_4 - \dot{C} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_5 - C \cdot NO_2 \\ | \\ C_6H_3Br \cdot \dot{C} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ . *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (*D*: 1,35) unter starker Kühlung auf die durch Kochen von 9-Oxy-phenanthren mit Acetanhydrid erhaltene Lösung von 9-Acetoxy-phenanthren (J. SCHMIDT, SPOUN, *B.* 43, 1806). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). *F*: 137—138°. — Wird durch  $CrO_3$  in Eisessig zu 3-Nitro-phenanthrenchinon oxydiert.

**8. 9 - Oxymethylen - fluoren**  $C_{14}H_{10}O = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > C : CH \cdot OH$  ist desmotrop mit 9-Formyl-fluoren  $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > CH \cdot CHO$  (Syst. No. 654).

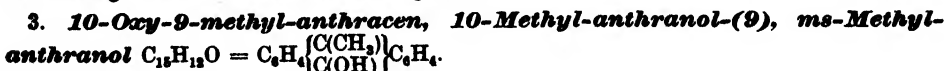
**9-Acetoxymethylen-fluoren**  $C_{16}H_{12}O_2 = C_{12}H_8 : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S.* 707). *B.* Durch kurzes Kochen von 9-Formyl-fluoren mit überschüssigem Acetanhydrid (WISLIZENUS, RUSS, *B.* 43, 2722). — Gibt mit Brom in Chloroform 9-Brom-9-[acetoxy-brommethyl]-fluoren (Syst. No. 654).

## 2. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}O$ .

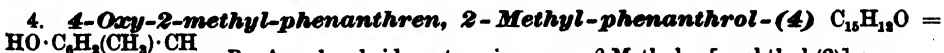
**1.  $\gamma$  - Oxy -  $\alpha$  -  $\gamma$  - diphenyl -  $\alpha$  - propin, Phenyl - phenylacetylenyl-carbinol**  $C_{15}H_{12}O = C_6H_5 : C : C \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$  (*S.* 708). Wird durch  $CrO_3$  in essigsaurer Lösung zu Phenyl-benzoyl-acetylen oxydiert (ANDRÉ, *C. r.* 151, 77; *A. ch.* [8] 29, 565).



B. Man setzt Dibrom-indon mit Phenylmagnesiumbromid in Äther um und acetyliert das erhaltene Produkt (SIMONIS, KIRSCHEN, B. 45, 578). — Nadeln. F: 138—140°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Die Krystalle werden durch konz. Schwefelsäure rot gefärbt, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grasgrün.



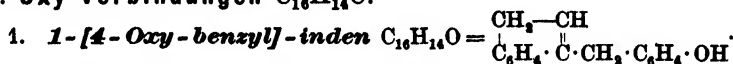
Methyläther  $C_{15}H_{14}O = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} C(CH_3) \\ C(O \cdot CH_3) \end{array} \right\} C_6H_4$ . B. Aus Anthranol und  $CH_3I$  (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, B. 47, 1751). — F: 147°.



$C_6H_4 \text{ — } \dot{C}H$ . B. Aus den beiden stereoisomeren  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -[naphthyl-(2)]-paraconsäuren bei der Destillation im Vakuum, neben anderen Produkten (BEHREND, KLINCKHARD, A. 379, 374). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 120,5—121,5°. Sehr lichtempfindlich, besonders in feuchtem Zustand. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom 2-Methyl-phenanthren. Die alkoh. Lösung gibt mit  $FeCl_3$  eine orangefarbene, mit Chlorkalk eine citronengelbe Fällung.

Acetat  $C_{17}H_{14}O_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH \\ C_6H_4 \text{ — } \dot{C}H \end{array}$ . B. Durch Kochen von 2-Methyl-phenanthrol-(4) mit Acetanhydrid (BEHREND, KLINCKHARD, A. 379, 374). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110,5—111,5°.

### 3. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O$ .



1-[4-Methoxy-benzyl]-inden, 1-Anisyl-inden  $C_{17}H_{16}O = \begin{array}{c} CH_2-CH \\ C_6H_4 \cdot \dot{C} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$  (S. 708). Zur Bildung nach THIELE, BÜHNER (A. 347, 269) vgl. COURTOT, A. ch. [9] 5, 78. — Gibt beim Kochen mit Paraformaldehyd in Alkohol in Gegenwart von methylalkoholischer Kalilauge 1-Methyl-3-anisal-inden und eine Verbindung  $C_{19}H_{16}O$  (?) [gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 100,5—101,5°] (WÜST, A. 415, 311). Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol 1-Anisal-hydrinden (THIELE, MERCK, A. 415, 262, 273).

3-Brom-1-[ $\alpha$ -brom-4-methoxy-benzyl]-inden  $C_{17}H_{14}OBr_2 = CHBr \cdot CH$   
 $C_6H_4 \cdot \dot{C} \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von 1 Mol Brom auf 3-[4-Methoxy-benzal]-inden in Chloroform bei 0° (COURTOT, A. ch. [9] 5, 96). — Gelbliche Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 128—130° (Zers.).

2. 3-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-inden  $C_{16}H_{14}O = \begin{array}{c} CH=CH \\ C_6H_4 \cdot \dot{C}H \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH \end{array}$ . B. Durch Einw. von Benzaldehyd auf Indenyl-(3)-magnesiumbromid in Äther bei 0° (COURTOT, A. ch. [9] 4, 102). Wurde nicht rein erhalten. — Gelbe Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 199—200° (unter teilweiser Spaltung in Benzaldehyd und Inden). — Liefert bei der Hydrierung in Äther. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-hydrinden (C., A. ch. [9] 5, 63). Liefert beim Kochen mit konstant siedender Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Pyridin auf dem Wasserbad 3-Benzal-inden (C., A. ch. [9] 4, 205).

3. 1-[4-Oxy-benzal]-hydrinden  $C_{16}H_{14}O = \begin{array}{c} C_6H_4-C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ CH_2-CH_2 \end{array}$   
 1-[4-Methoxy-benzal]-hydrinden, 1-Anisal-hydrinden  $C_{17}H_{16}O = C_6H_4-C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$   
 $CH_2-CH_2$ . B. Durch Behandeln von 1-[ $\alpha$ -Oxy-4-methoxy-benzyl]-hydrinden in siedendem Alkohol mit konz. Salzsäure (COURTOT, A. ch. [9] 5, 64). Aus 1-Anisyl-



inden durch Erhitzen mit Natriumäthylat (THIELE, MERCK, A. 415, 262, 273). — Blättchen (aus Methanol). F: 99—100° (C.), 98,5° (TH., M.). — Wird in Chloroform-Lösung durch Ozon zu 4-Methoxy-benzoesäure und Hydrindon-(1) oxydiert (C., A. ch. [9] 5, 71). Liefert bei der Hydrierung in äther. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz 1-Anisyl-hydrinden (C., A. ch. [9] 5, 85). Addiert in Chloroform bei 0° quantitativ 1 Mol Brom (C., A. ch. [9] 5, 100; TH., M.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung (TH., M.).

4. 9-[*α*-Oxy-äthyl]-phenanthren, *Methyl-phenanthryl-(9)-carbinol*  

$$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{S. 709}). \text{ B. Aus 9-Acetyl-phenanthren durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (WILLGERODT, ALBERT, J. pr. [2] 84, 388). — Nadeln (aus Benzol). F: 136°.$$

#### 4. Oxy-Verbindungen $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ .

1. *ε*-Oxy-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OH}$ .

*α*-Chlor-*ε*-methoxy-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{OCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. Aus *α,ε*-Dichlor-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien durch Einw. von Methanol oder von Natriummethylat in ätherisch-methylalkoholischer Lösung (ST., A. 393, 294). — Wurde nicht rein erhalten. Öl. Liefert bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton *α*-Methoxy-phenylessigsäure und andere Produkte. Bei der Einw. von trockenem Chlorwasserstoff in Petroläther entsteht *α,ε*-Dichlor-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien. Beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht Cinnamalacetophenon. Liefert beim Kochen mit Natriummethylat das Dimethylacetal des Cinnamalacetophenons (ST., A. 393, 308).

*γ*-Chlor-*ε*-oxy-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{OCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OH}$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. Man schüttelt *γ,ε*-Dichlor-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien mit feinverteiltem feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  (ST., CASPARI, B. 40, 2698). Aus *γ*-Chlor-*ε*-brom-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien mit Wasser oder  $\text{Ag}_2\text{O}$  (ST., A. 370, 355). — Nadeln (aus Benzol oder aus  $\text{CS}_2$  durch Petroläther). F: 56° (ST., C.). Leicht löslich außer in Petroläther (ST., C.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulicher Farbe, die Lösung fluoresciert rotviolett (ST., C.). Die farblose Lösung in flüssigem  $\text{SO}_2$  färbt sich zunächst grünlichgelb, dann violettrot (ST., DÜTZMANN, J. pr. [2] 103, 55); die Lösung fluoresciert rotviolett (ST., C.). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem  $\text{SO}_2$ : ST., D. — Zersetzt sich beim Aufbewahren (ST., C.). Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die bei 147° bezw. 167° bis 169° sich zersetzenden Äther  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{O}$  (s. u.) über (ST., C.). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in wäbrg-alkoholischer Lösung in Gegenwart von kolloidem Palladium und Natriummethylat unter  $1\frac{1}{2}$  Atm. Überdruck *α*-Oxy-*α,ε*-diphenyl-pentan (ST., A. 393, 304). Gibt mit Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid in Benzol *γ,ε*-Dichlor-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien (ST., C.). Mit Bromwasserstoff in Gegenwart von  $\text{CaBr}_2$  oder mit Acetylchlorid in Benzol entsteht *γ*-Chlor-*ε*-brom-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien (ST., A. 370, 347, 350). Beim Erwärmen mit schwacher alkoholischer Salzsäure oder mit Eisessig entsteht Dibenzalacetone (ST., C.; vgl. a. ST., A. 393, 255). Gibt mit Methanol *γ*-Chlor-*ε*-methoxy-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien (ST., C.).

*γ*-Chlor-*ε*-methoxy-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{OCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. Aus *γ,ε*-Dichlor-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien und Natriummethylat in Benzol + Methanol (ST., ECKER, B. 39, 2995; ST., A. 393, 288 Anm.). Aus *γ*-Chlor-*ε*-brom-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien durch kurze Einw. von Methanol (ST., A. 370, 354). Aus *γ*-Chlor-*ε*-oxy-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien und Methanol (ST., CASPARI, B. 40, 2703). — Blättchen oder Nadeln (aus Methanol). F: 54—55° (ST., C.). Leicht löslich außer in Petroläther und kaltem Alkohol (ST., C.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (ST., C.). Die Lösung in flüssigem  $\text{SO}_2$  ist farblos (ST., E.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (ST., C.). Liefert bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton *α*-Methoxy-phenylessigsäure, Benzoesäure, Benzoesäuremethylester und Benzaldehyd (ST., A. 393, 288). Beim Erwärmen mit methylalkoholischer Salzsäure oder mit Eisessig entsteht Dibenzalacetone (ST., C.). Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzol-Lösung *γ,ε*-Dichlor-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien und Dibenzalacetone (ST., C.). Liefert beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung das Dimethylacetal des Cinnamalacetophenons (ST., A. 393, 306).

Bei 147° sich zersetzender Bis-[*γ*-chlor-*α,ε*-diphenyl-*β,δ*-pentadienyl]-äther  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{OCl}_2 = [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{O}$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. Neben dem Isomeren vom Zersetzungspunkt 167—169° beim Erhitzen von *γ*-Chlor-*ε*-oxy-*α,ε*-diphenyl-*α,γ*-pentadien im Vakuum auf 60° oder unter gewöhnlichem Druck auf

70—75° (St., CASPARI, B. 40, 2691, 2701). Entsteht neben dem Isomeren beim Schütteln der äther. Lösung von  $\gamma$ -Dichlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -diphenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien mit Wasser infolge spontaner Zersetzung des zunächst entstehenden  $\gamma$ -Chlor- $\epsilon$ -oxy- $\alpha$ - $\epsilon$ -diphenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadiens (St., ECKER, B. 39, 2996; vgl. St., C., B. 40, 2691, 2706). — Prismen (aus Benzol-Petroläther). Zersetzt sich bei 147° stürmisch (St., E.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die Lösung fluoresciert braunrot (St., E.). — Beim Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbad entstehen gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 159—161° (St., E., B. 39, 2997).

Bei 167—169° sich zersetzender Bis-[ $\gamma$ -chlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -diphenyl- $\beta$ - $\delta$ -pentadienyl]-äther  $C_{24}H_{18}OCl_2 = [C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CCl : CH \cdot CH(C_6H_5)]_2O$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. s. bei dem Isomeren vom Zersetzungspunkt 147°. — Nadelchen (aus Benzol-Petroläther). — Zersetzt sich bei 167—169°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die Lösung fluoresciert braunrot (St., ECKER, B. 39, 2997).

$\gamma$ -Chlor- $\epsilon$ -acetoxy- $\alpha$ - $\epsilon$ -diphenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien  $C_{15}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CCl : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Beim Behandeln von  $\gamma$ -Dichlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -diphenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien mit Eisessig (STRAUS, ECKER, B. 39, 2994; St., ACKERMANN, B. 42, 1807, 1816). — Farbloses Öl.

$\epsilon$ -Oxy- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien  $C_{17}H_{11}OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 261. — B. Aus  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien durch Kochen mit Natronlauge in wäßr. Aceton (St., A. 393, 323). Aus  $\epsilon$ -Chlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien durch Einw. von Wasser oder beim Schütteln der äther. Lösung mit feinverteiltem feuchtem  $Ag_2O$  oder mit 1%iger Natronlauge (St., A. 393, 328). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 111—112° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotstichig blauer Farbe und carminroter Fluorescenz; die gelbgrüne Lösung in flüssigem  $SO_2$  fluoresciert braunrot. — Liefert mit Chlorwasserstoff in Benzol  $\epsilon$ -Chlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien.

$\epsilon$ -Methoxy- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien  $C_{18}H_{15}OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 263. — B. Aus  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien durch Kochen mit Natriummethylat-Lösung (St., A. 393, 318). Durch Einw. von Methanol auf  $\epsilon$ -Chlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien in wenig Äther (St., A. 393, 328). Beim Kochen von  $\epsilon$ -Oxy- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien mit Methanol in Gegenwart von konz. Salzsäure (St., A. 393, 324). — Nadeln (aus Methanol). F: 79—79,5°. Die anfangs rotblaue Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert carminrot, die Lösung wird allmählich gelbgrün mit braunroter Fluorescenz. Die Lösung in flüssigem  $SO_2$  ist schwach gelbgrün mit braunroter Fluorescenz. — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton 4-Chlor- $\alpha$ -methoxy-phenylessigsäure, 4-Chlor-benzoesäure und 4-Chlor-benzoesäuremethylester. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig  $\alpha$ - $\epsilon$ -Bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien. Gibt mit  $PCl_5$  in Benzol  $\epsilon$ -Chlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien.

$\gamma$ -Chlor- $\epsilon$ -oxy- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien  $C_{17}H_{11}OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CCl : CH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. Aus  $\gamma$ -Dichlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien durch Schütteln der äther. Lösung mit Wasser (St., HÜSSY, B. 42, 2170) oder mit feinverteiltem feuchtem  $Ag_2O$  in Äther (St., CASPARI, B. 40, 2705). — Nadeln (aus Benzol). F: 104—102° (Zers.). Hält hartnäckig Benzol zurück. Löst sich in konz. Schwefelsäure und in flüssigem  $SO_2$  mit indigoblauer Farbe und blutroter Fluorescenz (St., C.; vgl. a. St., DÜTZMANN, J. pr. [2] 103, 57). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem  $SO_2$ : St., D. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die bei 168—169° bzw. 161° schmelzenden Äther  $[C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CCl : CH \cdot CH(C_6H_4Cl)]_2O$  (S. 345) über (St., C.). Gibt in Benzol-Lösung beim Einleiten von  $HCl$  oder bei Zugabe von Acetylchlorid  $\gamma$ -Dichlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien (St., C.). Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure oder mit Eisessig Bis-[4-chlor-benzal]-aceton (St., C.). Geht bei der Einw. von Methanol in der Kälte langsam, beim Kochen rasch in  $\gamma$ -Chlor- $\epsilon$ -methoxy- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien über (St., C.).

$\gamma$ -Chlor- $\epsilon$ -methoxy- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien  $C_{18}H_{15}OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CCl : CH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. Aus  $\gamma$ -Dichlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien in wenig Benzol mit Natriummethylat-Lösung (St., ECKER, B. 39, 3000). Beim Kochen von  $\gamma$ -Chlor- $\epsilon$ -oxy- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien mit Methanol (St., CASPARI, B. 40, 2707). — Blättchen (aus Methanol). F: 94° (St., C.), 95—96,5° (St., E.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe (St., E.). Die Lösung in flüssigem  $SO_2$  ist farblos (St., E.). — Bei der Oxydation mit Ozon entsteht neben anderen Produkten 4-Chlor-benzoesäuremethylester (St., A. 393, 286). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -pentadien (St., A. 393, 314). Gibt mit methylalkoholischer Salzsäure Bis-[4-chlor-benzal]-aceton (St., E.). Gibt beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung das Dimethylacetal des 4,4'-Dichlor-cinnamalacetophenons (St., A. 393, 310).

Bei 168–169° schmelzender Bis- $[\gamma$ -chlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-(4-chlor-phenyl)- $\beta$ , $\delta$ -pentadienyl]-äther  $C_{23}H_{24}OCl_4 = [C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot OCl : CH : CH(C_6H_4Cl)]_2O$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. Beim Erhitzen von  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ , $\gamma$ -pentadien über den Schmelzpunkt oder durch Einw. von Wasser auf die äther. Lösung von  $\gamma$ , $\epsilon$ -Dichlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ , $\gamma$ -pentadien, neben dem bei 161° schmelzenden Isomeren (STRAUS, CASPARI, B. 40, 2707). — Nadeln. F: 168–169° (Zers.).

Bei 161° schmelzender Bis- $[\gamma$ -chlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-(4-chlor-phenyl)- $\beta$ , $\delta$ -pentadienyl]-äther  $C_{23}H_{24}OCl_4 = [C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot OCl : CH : CH(C_6H_4Cl)]_2O$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. s. im vorangehenden Artikel. — Prismen. F: 161° (Zers.) (ST., CASPARI, B. 40, 2708).

2.  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ - $\epsilon$ -diphenyl- $\alpha$ , $\delta$ -pentadien  $C_{17}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ .

$\gamma$ -Methoxy- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ , $\delta$ -pentadien (P)  $C_{18}H_{16}OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot O(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4Cl$  (?). B. Durch Einw. von Natriummetholat auf  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ , $\gamma$ -pentadien in Benzol unterhalb 50° (STRAUS, A. 393, 321). — Blätter (aus Petroläther). F: 108–108,5°. — Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton: ST. Gibt mit  $PCl_5$  in Benzol  $\epsilon$ -Chlor- $\alpha$ - $\epsilon$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha$ , $\gamma$ -pentadien.

3. 3-[ $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-äthyl]-inden  $C_{17}H_{16}O = \begin{matrix} CH : CH \\ | \\ C_6H_4 \cdot CH \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH \end{matrix}$

B. Aus Indenyl-(3)-magnesiumbromid und Acetophenon in Äther (COURTOT, A. ch. [9] 4, 129). — Wurde nicht rein erhalten. Goldgelbe Flüssigkeit.  $Kp_3$ : 187–189° (unter teilweiser Zers. in Acetophenon und Inden). — Liefert mit trockenem Chlorwasserstoff in Äther bei 0° 3-[ $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -phenyl-äthyl]-inden. Liefert beim Kochen mit konstant siedender Salzsäure 1-[ $\alpha$ -Phenyl-vinyl]-inden (C., A. ch. [9] 4, 213).

## 5. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{18}O$ .

1.  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -methyl- $\alpha$ - $\epsilon$ -diphenyl- $\alpha$ , $\delta$ -pentadien, Methyl-distyryl-carbinol  $C_{18}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . B. Entsteht als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Methyl-bis-phenylacetylenyl-carbinol in Gegenwart von kolloidem Palladium mit der theoretischen Menge Wasserstoff (SALKIND, Ж. 50, 29; C. 1923 III, 1391). —  $Kp_3$ : 210–212° (geringe Zers.). — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton  $CO_2$ , Benzoesäure und Essigsäure.

2. 3-[ $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propyl]-inden  $C_{18}H_{18}O = \begin{matrix} CH : CH \\ | \\ C_6H_4 \cdot CH \cdot C(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot OH \end{matrix}$

B. Aus Äthylphenylketon und Indenyl-(3)-magnesiumbromid in Äther (COURTOT, A. ch. [9] 4, 130). — Prismen (aus Ligroin). F: 64–65°.

## 6. 1-Isopropyl-3-[4-oxy-benzyl]-inden oder 3-Isopropyl-1-[4-oxy-

benzyl]-inden  $C_{18}H_{20}O = \begin{matrix} (CH_3)_2CH \cdot C \equiv CH \\ | \\ C_6H_4 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH - CH \begin{matrix} | \\ C_6H_4 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$

Methyläther, 1-Isopropyl-3-anisyl-inden oder 3-Isopropyl-1-anisyl-inden  $C_{20}H_{22}O = \begin{matrix} (CH_3)_2CH \cdot C \equiv CH \\ | \\ C_6H_4 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH - CH \begin{matrix} | \\ C_6H_4 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$  B.

Aus 1-Isopropyl-3-anisyl-inden durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (THIBLE, MERCK, A. 415, 270). Aus 1-Anisyl-3-isopropyliden-inden durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol (TR., M.). — Hellgelbes Öl.  $Kp_4$ : 200°.

## 7. 1-Methyl-4-isopropenyl-2-phenyl-6-benzyl-cyclohexanol-(2), 2-Phenyl-6-benzyl-p-menthen-(8(9))-ol-(2) $C_{23}H_{28}O =$

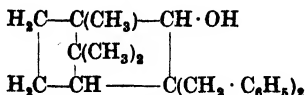
$CH_3 \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ \diagdown C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot C(CH_3) : CH_2$ . B. Aus 2-Benzyl-p-menthen-(8(9))-on-(6) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (RUPPE, TOMI, B. 47, 3078). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77°.  $Kp_3$ : 230–240°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Alkohol und Ligroin.

8. Oxy-Verbindungen  $C_{24}H_{30}O$ .

1. **1-Methyl-4-isopropenyl-2,6-dibenzyl-cyclohexanol-(2), 2,6-Dibenzyl-p-menthen-(8(9))-ol-(2)**  $C_{24}H_{30}O = CH_3 \cdot HC < \begin{matrix} CH(CH_3 \cdot C_6H_5) - CH_2 \\ C(CH_3 \cdot C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C(CH_3) : CH_2$ .

B. Aus 2-Benzyl-p-menthen-(8(9))-on-(6) und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (RUPE, TOMI, B. 47, 3078). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Alkohol und Ligroin.

2. **1,7,7-Trimethyl-3,3-dibenzyl-bicyclo-[1,2,2]-heptanol-(2), 3,3-Dibenzyl-borneol**  $C_{24}H_{30}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3,3-Dibenzyl-campher durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (HALLER, LOUVRIER, C. r. 158, 758; A. ch. [9] 9, 221). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). F: 84°.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-14^{\circ}19'$  (in Alkohol; c = 2),  $-15^{\circ}43'$  (in Alkohol; c = 2,5). — Das Phenylurethan schmilzt bei 82°.

11. Monooxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-20}O$ .1. Oxy-Verbindungen  $C_{16}H_{12}O$ .

1. **4-Oxy-2-phenyl-naphthalin, 3-Phenyl-naphthol-(1)**  $C_{16}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ . B. Aus  $\beta$ -Benzyl-zimtsäure bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure (RUHEMANN, Soc. 97, 461). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100—101°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

2. **3-[4-Oxy-benzal]-inden,  $\omega$ -[4-Oxy-phenyl]-benzofulven**  $C_{16}H_{12}O = C_6H_4 \cdot C : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Indenyl-(3)-magnesiumbromid beim Erwärmen mit 4-Oxy-benzaldehyd in Äther auf dem Wasserbade (COURTOT, A. ch. [9] 4, 207). — Grünlich-gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol oder aus Essigsäure). F: 138—139°. Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: C., A. ch. [9] 5, 202. — Natriumsalz. Grüngelbe Blättchen.

3. **[4-Methoxy-benzal]-inden, 3-Anisal-inden,  $\omega$ -[4-Methoxy-phenyl]-benzofulven**  $C_{17}H_{14}O = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ CH=CH \end{matrix}$  (S. 710). B. Aus 3-[ $\alpha$ -Oxy-4-methoxy-benzyl]-inden beim Kochen mit konz. Salzsäure in Alkohol oder Methanol sowie beim Behandeln mit Kalilauge (COURTOT, A. ch. [9] 4, 206). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118—120°. Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: C., A. ch. [9] 5, 203. — Liefert bei Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr 1-Anisyl-hydrinden (C., A. ch. [9] 5, 85). Beim Behandeln mit Brom in Chloroform bei 0° entsteht 3-Brom-1-[ $\alpha$ -brom-4-methoxy-benzyl]-inden (C., A. ch. [9] 5, 96).

2. Oxy-Verbindungen  $C_{17}H_{14}O$ .

1. **1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-naphthalin, Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol**  $C_{17}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_7$  (S. 710). B. Aus Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-keton durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, R. 38, 120). — F: 88°.

2. **1-Methyl-3-[4-oxy-benzal]-inden, 1-Methyl- $\omega$ -[4-oxy-phenyl]-benzofulven**  $C_{17}H_{14}O = \begin{matrix} C_6H_4 - C : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ C(CH_3) : CH \end{matrix}$

1-Methyl-3-[4-methoxy-benzal]-inden, 1-Methyl-3-anisal-inden, 1-Methyl- $\omega$ -[4-methoxy-phenyl]-benzofulven  $C_{18}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_4 - C : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ C(CH_3) : CH \end{matrix}$  (S. 711).

B. Aus 1-Anisyl-inden beim Kochen mit Paraformaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von methylalkoholischer Kalilauge (WÜST, A. 415, 310). — F: 112—114°. — Pikrat. Rote Nadeln. F: 97—99°.

3. **2-Methyl-3-[4-oxy-benzal]-inden, 2-Methyl- $\omega$ -[4-oxy-phenyl]-benzofulven**  $C_{17}H_{14}O = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ CH = C \cdot CH_3 \end{matrix}$

**2-Methyl-3-[4-methoxy-benzal]-inden, 2-Methyl-3-anisal-inden, 2-Methyl- $\omega$ -[4-methoxy-phenyl]-benzofulven**  $C_{18}H_{16}O = \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ CH= \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Durch Kondensation von 2-Methyl-inden mit Anisaldehyd in methylalkoholischer Kalilauge (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, B. 49, 2652). — Krystalle (aus Methanol). F: 120°.

**3. 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzhydryl]-cyclopentadien-(2,4), [Cyclopentadien-(2,4)-yl]-diphenyl-carbinol, Diphenylfulvanol**  $C_{18}H_{16}O =$

$\begin{array}{c} HC=CH \\ | \\ HC=CH \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH \end{array}$ . B. Aus Benzophenon und Cyclopentadienylmagnesiumbromid in Äther bei 0° (GRIGNARD, COURTOT, C. r. 158, 1766; C., A. ch. [9] 4, 91). — Krystalle. F: 123—124°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin (C.). Die kryoskopische Bestimmung ergibt in Benzol doppeltes, in Essigsäure einfaches Mol.-Gew. (C.). — Geht beim Aufbewahren in  $\omega,\omega$ -Diphenyl-fulven über (G., C.; C.). Oxydiert sich sehr leicht (G., C.). Verharzt bei Einw. von Lösungsmitteln an der Luft, ebenso beim Behandeln mit Salzsäure sowie mit Brom in Chloroform (G., C.; C.). Beim Einleiten von HCl in die essigsäure Lösung bei 0° entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der bei 140° unter Zersetzung schmilzt (C.).

#### 4. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{18}O$ .

**1. 1-Isopropyl-3-[4-oxy-benzal]-inden, 1-Isopropyl- $\omega$ -[4-oxy-phenyl]-benzofulven**  $C_{19}H_{18}O = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C:CH(CH_3)_2 \\ | \\ C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array}$

**1-Isopropyl-3-[4-methoxy-benzal]-inden, 1-Isopropyl-3-anisal-inden, 1-Isopropyl- $\omega$ -[4-methoxy-phenyl]-benzofulven**  $C_{20}H_{20}O = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C:CH(CH_3)_2 \\ | \\ C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus 1-Isopropyl-inden und Anisaldehyd in Gegenwart von methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, MERCK, A. 415, 268). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Alkohol und Methanol. Die anfangs tiefblaue Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Aufbewahren in kurzer Zeit violett. Lichtabsorption der Lösung in konz. Schwefelsäure: TH., M. — Liefert bei Einw. von Aluminiumamalgam in feuchtem Äther 1(oder 3)-Isopropyl-3(oder 1)-anisyl-inden.

**2. 1-[4-Oxy-benzyl]-3-isopropyliden-inden,  $\omega,\omega$ -Dimethyl-1-[4-oxy-benzyl]-benzofulven**  $C_{19}H_{18}O = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C:CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ | \\ C:C(CH_3)_2 \end{array}$

**1-[4-Methoxy-benzyl]-3-isopropyliden-inden, 1-Anisyl-3-isopropyliden-inden,  $\omega,\omega$ -Dimethyl-1-anisyl-benzofulven**  $C_{20}H_{20}O = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C:CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ C:C(CH_3)_2 \end{array}$ . B. Aus

1-Anisyl-inden beim Kochen mit Aceton in methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, MERCK, A. 415, 269). — Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 83°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Lichtabsorption der Lösung in konz. Schwefelsäure: TH., M. — Liefert beim Behandeln mit Natrium in siedendem Alkohol 1(oder 3)-Isopropyl-3(oder 1)-anisyl-inden; beim Behandeln mit Aluminiumamalgam findet keine Reaktion statt.

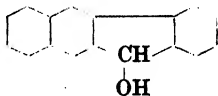
**3. 1-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-3-benzal-inden, 1-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]- $\omega$ -phenyl-benzofulven**  $C_{19}H_{18}O = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C:C(CH_3)_2 \cdot OH \\ | \\ C:CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus 1-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-inden

sowie aus 3-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-inden beim Behandeln mit Benzaldehyd in Methanol bei Gegenwart von Natriumalkoholat (COURTOT, A. ch. [9] 4, 126). — Orangegelbe Krystalle (aus Methanol). F: 117—118°. — Verändert sich am Licht.

12. Monooxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-22}O$ .1. Oxy-Verbindungen  $C_{17}H_{12}O$ .

1.  *$\gamma$ -Oxy- $\alpha,\epsilon$ -diphenyl- $\alpha,\delta$ -pentadiin, Bis-phenylacetylenyl-carbinol*  $C_{17}H_{12}O = (C_6H_5 \cdot C \equiv C)_2CH \cdot OH$ . B. Aus Phenylacetylenmagnesiumbromid beim Behandeln mit 0,5 Mol Ameisensäureäthylester (JOZITSCH, *J.*, 35, 1273). — Prismen (aus Petroläther). F: 69–70°. Mol.-Refr.: J., KOSCHELEW, *J.*, 42, 1493.

2. *9-Oxy-2,3-benzo-fluoren, 2,3-Benzo-fluorenol, „Isônaphthofluorenol“*  $C_{17}H_{12}O$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,3-Benzo-fluorenol beim Kochen mit Zinkstaub in alkoh. Kalilauge oder bei Einw. von Natriumamalgam (THIELE, WANSCHIEDT, *A.* 376, 274). — Tafeln (aus Ligroin oder Benzol). F: 185°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform; konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, die beim Verdünnen in Blau umschlägt. — Liefert beim Erhitzen auf hohe Temperatur Bis-[2,3-benzo-fluorenyl-(9)]-äther(?). Bei Einw. von Oxydationsmitteln entsteht 2,3-Benzo-fluorenol. 9-Oxy-2,3-benzo-fluorenol liefert beim Kochen mit Acetanhydrid das Acetat, beim Behandeln mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure Bis-[2,3-benzo-fluorenyl-(9)]-äther(?). Beim Behandeln mit HCl oder HBr in Eisessig entstehen 9-Chlor- bzw. 9-Brom-2,3-benzo-fluoren.



Bis-[2,3-benzo-fluorenyl-(9)]-äther (P)  $C_{34}H_{24}O = C_{17}H_{11} \cdot O \cdot C_{17}H_{11}$  (?). B. Aus 9-Oxy-2,3-benzo-fluorenol bei Einw. von Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf hohe Temperatur (THIELE, WANSCHIEDT, *A.* 376, 275). — Amorpher Niederschlag (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt unscharf oberhalb 300°.

9-Acetoxy-2,3-benzo-fluorenol, [2,3-Benzo-fluorenyl-(9)]-acetat  $C_{19}H_{14}O_2 = C_{17}H_{11} \cdot O \cdot OC_2H_3$ . B. Aus 9-Oxy-2,3-benzo-fluorenol beim Kochen mit Acetanhydrid (THIELE, WANSCHIEDT, *A.* 376, 274). — Nadeln (aus Petroläther). F: 97°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich, über 150° erhitzt, rötlich; bei 250° bildet sich unter Abspaltung von Essigsäure eine tiefrote Flüssigkeit.

2.  *$\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -methyl- $\alpha,\epsilon$ -diphenyl- $\alpha,\delta$ -pentadiin, Methyl-bis-phenylacetylenyl-carbinol*  $C_{18}H_{14}O = (C_6H_5 \cdot C \equiv C)_2C(CH_3) \cdot OH$  (S. 711). Nadeln aus Alkohol. F: 112° (SALKIND, *J.*, 50, 24; C. 1923 III, 1391). Unlöslich in kaltem Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (S., *J.*, 46, 898; C. 1915 I, 933). Farbe und Fluorescenz der Lösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure: S., *J.*, 46, 899. — Liefert mit 4 Atomen Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium Methyl-distyryl-carbinol, mit mehr Wasserstoff Methyl-bis- $\beta$ -phenäthyl-carbinol; Geschwindigkeit der Hydrierung: S., *J.*, 50, 24.

3. Oxy-Verbindungen  $C_{19}H_{14}O$ .

1. *2-Oxy-triphenylmethan, o-Benzhydryl-phenol*  $C_{19}H_{14}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 712). B. Aus 2-Oxy-triphenylcarbinol beim Kochen mit alkoh. Salzsäure oder mit Ameisensäure (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* 45, 774). — F: 124°.

Methyläther, 3-Methoxy-triphenylmethan  $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 712). B. Aus 2-Methoxy-triphenylcarbinol beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure, alkoh. Schwefelsäure oder mit Ameisensäure (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* 45, 770). — F: 114°.

2. *3-Oxy-triphenylmethan, m-Benzhydryl-phenol*  $C_{19}H_{14}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

Methyläther, 3-Methoxy-triphenylmethan  $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Methoxy-triphenylcarbinol durch Erhitzen mit Ameisensäure (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* 45, 770). — Blättchen (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3. *4-Oxy-triphenylmethan, p-Benzhydryl-phenol*  $C_{19}H_{14}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 712). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: R. MEYER, O. FISCHER, *B.* 46, 76.

Methyläther, 4-Methoxy-triphenylmethan  $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 713). B. Aus 4-Methoxy-triphenylcarbinol beim Erhitzen mit Ameisensäure (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* 45, 771; KOVACHE, *A. ch.* [9] 10, 201). — Krystalle (aus Alkohol). F: 61° (K.).

**$\alpha$ -Chlor-4-methoxy-triphenylmethan, 4-Methoxy-triphenylchlormethan**  $C_{20}H_{17}OCl = (C_6H_5)_3CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 713). B. Aus 4-Methoxy-triphenylcarbinol und Salzsäure in Benzol bei Gegenwart von  $CaCl_2$  (GOMBERG, *Am. Soc.* **35**, 208). — Bei Einw. von  $HgO$  in Benzol entsteht Bis-[4-methoxy-triphenylmethyl]-äther.

**$\alpha$ -Chlor-4-acetoxy-triphenylmethan, 4-Acetoxy-triphenylchlormethan**  $C_{21}H_{17}O_2Cl = (C_6H_5)_3CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Acetoxy-triphenylcarbinol bei Einw. von  $HCl$  in Benzol in Gegenwart von  $CaCl_2$  (GOMBERG, *Am. Soc.* **35**, 209). Aus 4-Acetoxy-triphenylcarbinol beim Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid (G., JICKLING, *Am. Soc.* **37**, 2589). — Nadeln. F:  $88^\circ$ . Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, sehr wenig in Petroläther. — Liefert bei Einw. von  $HgO$  in Benzol Bis-[4-acetoxy-triphenylmethyl]-äther (G.). Beim Behandeln mit Silber an der Luft in Benzol entsteht Bis-[4-acetoxy-triphenylmethyl]-peroxyd; beim Erhitzen der Lösung in Benzol mit Silber dagegen bildet sich in der Hauptsache ein amorphes Pulver, das bei  $255-270^\circ$  unter Zersetzung schmilzt (G., J.).

**$\alpha$ -Chlor-4-[carbäthoxy-oxy]-triphenylmethan, 4-[Carbäthoxy-oxy]-triphenylchlormethan**  $C_{22}H_{19}O_3Cl = (C_6H_5)_3CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Einw. von  $HCl$  auf 4-[Carbäthoxy-oxy]-triphenylcarbinol in Benzol bei Gegenwart von  $CaCl_2$  (GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* **37**, 2586). — Krystalle. F:  $98^\circ$ . — Gibt bei Einw. von  $HgO$  in Benzol Bis-[4-(carbäthoxy-oxy)-triphenylmethyl]-äther. Liefert beim Durchleiten von Luft durch die siedende benzolische Lösung in Gegenwart von Silber Bis-[4-(carbäthoxy-oxy)-triphenylmethyl]-peroxyd; beim Erhitzen mit Silber in Benzol entsteht ein amorphes Pulver, das bei etwa  $280^\circ$  schmilzt.

4.  **$\alpha$ -Oxy-triphenylmethan, Triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{15}O = (C_6H_5)_3C \cdot OH$  (S. 713). B. Zur Bildung aus Benzoesäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid nach TISSIER, GRIGNARD (*C. r.* **132**, 1182) und ULLMANN, MÜNZHUBER (*B.* **36**, 406) vgl. STADNIKOW, *Ж.* **47**, 2039; *B.* **57**, 5. Aus Benzoesäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid (REICH, *Bl.* [4] **21**, 219; *St.*, *Ж.* **48**, 297; *B.* **57**, 7). Aus Benzoesäurebenzylester und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther; Ausbeute 75% der Theorie (*St.*, *Ж.* **48**, 882; **47**, 2041; *B.* **47**, 2140; **57**, 6). Triphenylcarbinol (bzw. seine Derivate) entsteht aus Triphenylthiocarbinol beim Behandeln mit Bromwasser in alkal. Lösung, mit konz. Schwefelsäure oder mit 70%iger  $HClO_4$  sowie bei Einw. von Silbersalzen (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* **46**, 3454).

S. 714, Z. 21 v. o. statt „Benzoesäureäthylester“ lies „Benzoesäuremethylester“.

Rhomboedrische Krystalle (JERUSALEM, *Soc.* **97**, 2195; vgl. Groth, *Ch. Kr.* **5**, 293). Krystallisiert aus  $CCl_4$  mit 0,75 Mol, aus Aceton mit 0,5 Mol Krystall-Lösungsmittel (NORRIS, *Am. Soc.* **38**, 711). F:  $164-165^\circ$  (STADNIKOW, *B.* **47**, 2142). D: 1,1884 (J.). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 180. — Thermische Analyse der Systeme mit Phenol (Eutektikum bei  $32^\circ$  und 22 Gew.-% Triphenylcarbinol), mit  $\alpha$ -Naphthol (Eutektikum bei  $60,2^\circ$  und 38 Gew.-% Triphenylcarbinol) und mit  $\beta$ -Naphthol (Eutektikum bei  $86^\circ$  und 50 Gew.-% Triphenylcarbinol): KREMANN, WLK, *M.* **40**, 238, 247. Thermische Analyse der binären Gemische mit Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, p-Toluidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin: KR., W. Lichtabsorption in alkoh. Lösung: HANTZSCH, *B.* **52**, 510; LIFSCHITZ, LOURIE, *C.* **1917** II, 357; Absorption der Lösung in konz. Schwefelsäure: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **51**, 917. Fluorescenz der Lösung in Alkohol: BALY, KRULLA, *Soc.* **101**, 1474.

Triphenylcarbinol wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei  $400^\circ$  zu Triphenylmethan reduziert (SABATIER, MURAT, *C. r.* **158**, 763; *A. ch.* [9] **4**, 261). Triphenylmethan entsteht auch beim Behandeln von Triphenylcarbinol mit  $HI$  in Eisessig (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **44**, 442), beim Erwärmen mit alkoholischer oder methylalkoholischer Schwefelsäure (SCHMIDLIN, GARCIA-BANDS, *B.* **45**, 3189), beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* **45**, 769), sowie beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure (KAU., P.; GUYOT, KOVACHE, *C. r.* **154**, 122; KO., *A. ch.* [9] **10**, 196). Triphenylcarbinol liefert beim Behandeln mit sirupöser unterphosphoriger Säure in siedendem Eisessig vorwiegend Triphenylmethan; bei Einw. von Natriumhypophosphit in Essigsäure-Schwefelsäure bei  $60^\circ$  entsteht als Hauptprodukt Triphenylmethylphosphinigsäure (Syst. No. 2278 a); die Reaktion von sirupöser unterphosphoriger Säure mit pulverisiertem Triphenylcarbinol auf dem Wasserbade liefert gleichzeitig beide Produkte (FOSSE, *Bl.* [4] **7**, 232). Einw. von Stickoxyden auf die konzentrierte absolut-ätherische Lösung des Triphenylcarbinols führt zu Triphenylmethylnitrit (SCHLENK, MAIR, BORNHARDT, *B.* **44**, 1173). Triphenylcarbinol liefert mit Oxalylchlorid Triphenylchlormethan (ADAMS, WEEKS, *Am. Soc.* **38**, 2519). Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther und folgendem Kochen mit Ameisensäureäthylester entsteht Bis-triphenylmethylperoxyd (STADNIKOW, *Ж.* **48**, 1875; *B.* **57**, 4). Beim Erwärmen mit  $\alpha$ -Naphthalinsulfonsäure in Eisessig bei Gegenwart von wenig  $HCl$  bildet sich eine schwefelfreie Verbindung vom Schmelzpunkt  $162^\circ$  (HINSBERG, *B.* **50**, 473). —  $NaC_{19}H_{15}O$ . B. Aus



Triphenylcarbinol beim Behandeln mit Natrium in einer Stickstoffatmosphäre bei 185–195° (SCHLENK, MAIB, BORNHARDT, B. 44, 1177). Feinpulverig. Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln (SOHL, M., B.). Wird durch Wasser in das Carbinol zurückverwandelt. —  $C_{18}H_{15}O \cdot MgI$ . B. Aus Triphenylcarbinol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, JK. 45, 1907; C. 1914 I, 1824). Gelbgrüne Masse. Bildungswärme: TSCH., JK. 45, 1920; C. 1914 I, 1827.

*Funktionelle Derivate des Triphenylcarbinols.*

**$\alpha$ -Methoxy-triphenylmethan, Methyl-triphenylmethyl-äther**  $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot CH_3$  (S. 716). B. Aus Phenylmagnesiumbromid beim Kochen mit Benzoesäuremethylester in Äther (STADNIKOW, JK. 47, 2040; B. 57, 5). — F: 83–84° (St.). — Liefert beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid Tetraphenylmethan (GOMBERG, KAMM, Am. Soc. 39, 2011).

**$\alpha$ -Äthoxy-triphenylmethan, Äthyl-triphenylmethyl-äther**  $C_{28}H_{22}O = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 716). B. Zur Bildung aus Triphenylchlormethan und Alkohol nach HEMILIAN (B. 7, 1208) vgl. GOMBERG, KAMM, Am. Soc. 39, 2011. Entsteht neben Triphenylcarbinol bei rascher Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Benzoesäureäthylester in Äther (STADNIKOW, JK. 48, 297; B. 57, 7). Bildet sich auch in geringerer Menge neben Triphenylcarbinol aus der Verbindung  $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot MgI$  bei Einw. von Äthylacetat in Äther (St.). Aus Triphenylmethylamin-hydrochlorid beim Kochen mit  $NaNO_3$  in Alkohol (BRANDEE, R. 37, 76). — F: 84–85° (St.). — Liefert bei Einw. von Propyljodid oder Isobutyljodid und Magnesium in Xylol und folgendem Behandeln des entstandenen Triphenylmethylmagnesiumjodids mit verd. Schwefelsäure Triphenylmethan (St., B. 44, 1159; JK. 43, 1249; C. 1913 I, 1613; vgl. dazu auch TSCHELINZEW, PAWLOW, JK. 45, 297; C. 1913 I, 1962). Beim Erhitzen mit Phenylmagnesiumbromid auf 160–200° entsteht Tetraphenylmethan (G., K.).

**[1-Menthyl]-triphenylmethyl-äther**  $C_{30}H_{24}O = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$ . B. Aus 1-Menthyl und Triphenylchlormethan beim Erhitzen in Pyridin (SCHMIDLIN, GARCIA-BANÚS, B. 45, 3188). — Prismen (aus Äther). F: 137–138° (korr.).

**$\alpha$ -Phenoxy-triphenylmethan, Phenyl-triphenylmethyl-äther**  $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot C_6H_5$  (S. 716). B. Neben wenig 4-Oxy-tetraphenylmethan aus Triphenylchlormethan beim Erhitzen mit Natriumphenolat in Äther; Ausbeute 90% der Theorie (GOMBERG, KAMM, Am. Soc. 39, 2013). — F: 102°. — Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid entsteht Tetraphenylmethan.

**$\alpha$ -Benzoyloxy-triphenylmethan, Benzyl-triphenylmethyl-äther**  $C_{30}H_{22}O = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Phenylmagnesiumbromid und Benzoesäurebenzylester beim Erhitzen in Äther auf 100°, neben wenig Triphenylcarbinol (STADNIKOW, JK. 47, 2043; B. 57, 6). — Tafeln (aus Alkohol). F: 106–107°.

**$\alpha$ -[1-Methyl-naphthyl-(2)-oxy]-triphenylmethan, [1-Methyl-naphthyl-(2)]-triphenylmethyl-äther**  $C_{30}H_{24}O = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot C_{10}H_8 \cdot CH_3$ . B. Aus „Dehydro-1-methyl-naphthol-(2)“ (S. 319) beim Erhitzen mit Triphenylchlormethan und Kupferpulver in siedendem Benzol unter Ausschluss von Luft (PUMMERER, CHERBULIZ, B. 47, 2971). — Tafeln (aus Benzin). F: 152°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 1-Methyl-naphthol-(2), Triphenylcarbinol und etwas Triphenylmethan; bei Einw. von alkoh. Schwefelsäure entstehen Triphenylmethan und 1-Methyl-naphthol-(2).

**Bis-triphenylmethyl-äther**  $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ . B. Aus Triphenylchlormethan bei Einw. von HgO in Benzol (GOMBERG, B. 46, 226; Am. Soc. 35, 205). Aus Bis-triphenylmethyl-carbonat beim Erhitzen mit Kupfer auf 140° (G.). — Krystalle. Schmilzt unscharf nach vorherigem Erweichen bei 235° bis 237°. Löslich in 25 Teilen kaltem, in 5 Teilen heißem Benzol; leicht löslich in  $CS_2$ , ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in Petroläther. — Wird durch Essigsäure oder Schwefelsäure sowie durch Alkohol in Gegenwart von Säure hydrolysiert. Liefert beim Behandeln mit HCl in Benzol bei Gegenwart von CaCl<sub>2</sub> sowie bei Einw. von Acetylchlorid Triphenylchlormethan.

**Bis-triphenylmethyl-carbonat, Kohlensäure-bis-triphenylmethyl-ester**  $C_{26}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ . F: 205–210° (GOMBERG, B. 46, 226). — Liefert, mit Kupfer auf 140° erhitzt, Bis-triphenylmethyl-äther.

**Bis-triphenylmethyl-peroxyd**  $C_{26}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$  (S. 716). B. Aus Triphenylcarbinol beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther und folgendem Kochen mit Ameisensäureäthylester (STADNIKOW, JK. 48, 1876; B. 57, 4). Aus Triphenylchlormethan beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid bei Gegenwart von Luftauerstoff in äther. Lösung (v. MEYER, FISCHER, J. pr. [2] 82, 526). — Liefert bei der Destillation im Vakuum Phenol und Tetraphenyläthylen (SCHMIDLIN, WOHL, B. 48, 1152). Bei 10 Minuten langem Kochen mit Xylol in einer  $CO_2$ -Atmosphäre entsteht als Hauptprodukt Benzpinakondiphenyläther (WIELAND, B. 44, 2552). Einw. von Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium-

schwarz in Eisessig führt zu Triphenylmethan (WIE., MÜLLER, A. 401, 242). Bis-triphenylmethyleroxyd löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe; die Lösung wird beim Aufbewahren orangegelb (SCH., GARCIA-BANDS, B. 45, 1348); die von GOMBERG (B. 33, 3157; G., CONE, B. 37, 3543) beobachtete tiefröte Farbe der Lösung ist auf Verunreinigungen zurückzuführen (SCH., G.-B.).

**Triphenylmethyleroxychlorat**  $C_{18}H_{15}O_2Cl = [(C_6H_5)_3C]ClO_2$  (S. 717). Löslich in Acetylentetrachlorid mit rotgelber Farbe (HOFMANN, KIRMREUTHER, THAL, B. 43, 186). Elektrische Leitfähigkeit in Acetylentetrachlorid: H., K., TH.

**Bis-triphenylmethyl-sulfat**  $C_{36}H_{30}O_4S = [(C_6H_5)_3C]_2SO_4$  (S. 717). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: K. H. MEYER, WIELAND, B. 44, 2559; vgl. auch HANTZSCH, Z. El. Ch. 18, 479; SCHLENK, MARCUS, B. 47, 1677.

**Triphenylmethylnitrit**  $C_{18}H_{15}O_2N = [(C_6H_5)_3C]NO_2$ . B. Neben wenig Triphenylnitromethan bei der Einw. von  $N_2O_4$  auf eine ätherische Lösung von Triphenylmethyl (SCHLENK, MAIR, BORNHARDT, B. 44, 1171). Durch Einw. von Stickoxyden auf eine konzentrierte absol.-äther. Lösung von Triphenylcarbinol (SCHL., M., B.). — Krystalle. F: 95° bis 100°; zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, weniger in Petroläther. — Liefert beim Erwärmen in Eisessig, ebenso beim Aufbewahren an feuchter Luft unter Abspaltung von Stickoxyden Triphenylcarbinol.

#### Substitutionsprodukte des Triphenylcarbinols.

**2-Chlor- $\alpha$ -oxy-triphenylmethan, Diphenyl-[2-chlor-phenyl]-carbinol, 2-Chlor-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C \cdot OH$  (S. 717). B. Aus 2-Chlor-benzoesäuremethylester beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (GOMBERG, VAN SLYKE, Am. Soc. 33, 533; TSCHITSCHIBABIN, B. 44, 453). — Krystalle (aus Ligroin oder Eisessig). F: 95° (G., VAN SL.), 91—92° (TSCH.), 92° (KOVACHE, A. ch. [9] 10, 200). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, ziemlich schwer in kaltem Petroläther (TSCH.). Die Lösungen in konz. Schwefelsäure (TSCH.; K.) und in konz. Ameisensäure (K.) sind gelb. — Liefert beim Behandeln mit HI in Eisessig (TSCH.) sowie beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure (K.) 2-Chlor-triphenylmethan.

**2-Chlor- $\alpha$ -äthoxy-triphenylmethan, Äthyl-[2-chlor-triphenylmethyl]-äther**  $C_{22}H_{19}OCl = (C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2-Chlor-triphenylchloromethan beim Kochen mit Natriumäthylat (GOMBERG, VAN SLYKE, Am. Soc. 33, 533). — Krystalle. F: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

**4-Chlor- $\alpha$ -oxy-triphenylmethan, Diphenyl-[4-chlor-phenyl]-carbinol, 4-Chlor-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C \cdot OH$  (S. 718). B. Zur Bildung aus 4-Chlor-benzophenon und Phenylmagnesiumbromid nach GOMBERG, CONE (B. 39, 3282) vgl. TSCHITSCHIBABIN, B. 44, 451. — Krystalle (aus Ligroin). F: 85°. — Beim Behandeln mit HI in Eisessig entsteht 4-Chlor-triphenylmethan.

**2,6-Dichlor- $\alpha$ -oxy-triphenylmethan, Diphenyl-[2,6-dichlor-phenyl]-carbinol, 2,6-Dichlor-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{13}OCl_2 = (C_6H_4)_2(C_6H_2Cl_2)C \cdot OH$ . B. Aus 2,6-Dichlor-benzoesäureäthylester beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in äther. Lösung (REICH, Bl. [4] 21, 219). — Nadeln. F: 68—69°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

**2-Brom- $\alpha$ -oxy-triphenylmethan, Diphenyl-[2-brom-phenyl]-carbinol, 2-Brom-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{13}OBr = (C_6H_5)_2(C_6H_4Br)C \cdot OH$ . B. Beim Kochen von 2-Brom-triphenylchloromethan in essigsaurer Lösung (GOMBERG, VAN SLYKE, Am. Soc. 33, 535). Aus 2-Brom-benzoesäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid (G., VAN S., Am. Soc. 33, 534; vgl. TSCHITSCHIBABIN, B. 44, 456; HATT, Soc. 1929, 1628). — Krystalle (aus Ligroin). F: 104°. Leicht löslich in Benzol und Äther, ziemlich schwer in Alkohol und Petroläther.

**2-Brom- $\alpha$ -äthoxy-triphenylmethan, Äthyl-[2-brom-triphenylmethyl]-äther**  $C_{22}H_{17}OBr = (C_6H_5)_2(C_6H_4Br)C \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2-Brom-triphenylchloromethan beim Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol (GOMBERG, VAN SLYKE, Am. Soc. 33, 535). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69—70°.

**4'-Chlor-4-brom- $\alpha$ -oxy-triphenylmethan, Phenyl-[4-chlor-phenyl]-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4'-Chlor-4-brom-triphenylcarbinol**  $C_{21}H_{17}OClBr = (C_6H_5)(C_6H_4Cl)(C_6H_4Br)C \cdot OH$ . B. Aus 4-Chlor-benzophenonchlorid beim Erhitzen mit Brombenzol und  $AlCl_3$  und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (STAGNER, Am. Soc. 39, 2078). — Krystalle (aus Ligroin). F: 91—93°.

**4,4''-Dichlor-2-brom- $\alpha$ -oxy-triphenylmethan, Bis-[4-chlor-phenyl]-[2-brom-phenyl]-carbinol, 4,4''-Dichlor-2-brom-triphenylcarbinol**  $C_{21}H_{15}OCl_2Br = (C_6H_4Cl)_2(C_6H_4Br)C \cdot OH$ . B. Aus 2-Brom-benzoesäuremethylester beim Behandeln mit

4-Chlor-phenylmagnesiumjodid in Äther (GOMBERG, VAN SLYKE, *Am. Soc.* **33**, 536). Aus 4,4'-Dichlor-2-brom-triphenylchlormethan beim Kochen mit Eisessig (G., VAN SL.). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 107°. Leicht löslich in Benzol und Äther, ziemlich in Alkohol und Ligroin.

4,4'-Dichlor-2-brom- $\alpha$ -äthoxy-triphenylmethan, Äthyl-[4,4'-dichlor-2-brom-triphenylmethyl]-äther  $C_{21}H_{17}OCl_2Br = (C_6H_4Cl)_2(C_6H_4Br)C \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4,4'-Dichlor-2-brom-triphenylchlormethan beim Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol (GOMBERG, VAN SLYKE, *Am. Soc.* **33**, 536). — Krystalle (aus Ligroin). F: 108°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Ligroin, schwer in Alkohol.

4,4'-Dichlor-4-brom- $\alpha$ -oxy-triphenylmethan, Bis-[4-chlor-phenyl]-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4,4'-Dichlor-4-brom-triphenylcarbinol  $C_{19}H_{13}OCl_2Br = (C_6H_4Cl)_2(C_6H_4Br)C \cdot OH$ . B. Aus 4-Brom-benzoesäuremethylester beim Erhitzen mit 4-Chlor-phenylmagnesiumjodid in Äther (GOMBERG, VAN SLYKE, *Am. Soc.* **33**, 537). — Krystalle (aus Petroläther). F: 106°.

4,4'-Dichlor-4-brom- $\alpha$ -äthoxy-triphenylmethan, Äthyl-[4,4'-dichlor-4-brom-triphenylmethyl]-äther  $C_{21}H_{17}OCl_2Br = (C_6H_4Cl)_2(C_6H_4Br)C \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4,4'-Dichlor-4-brom-triphenylchlormethan beim Behandeln mit Natriumäthylat (GOMBERG, VAN SLYKE, *Am. Soc.* **33**, 538). — Krystalle (aus Äther). F: 188°. Löslich in Benzol, mäßig löslich in Äther, sehr wenig in Alkohol.

4,4'-Dibrom- $\alpha$ -oxy-triphenylmethan, Phenyl-bis-[4-brom-phenyl]-carbinol, 4,4'-Dibrom-triphenylcarbinol  $C_{19}H_{13}OBr_2 = (C_6H_4)_2(C_6H_4Br)_2C \cdot OH$  (S. 719). Krystalle (aus Ligroin). F: 113,5° (STAGNER, *Am. Soc.* **38**, 2077).

4,4,4'-Tribrom- $\alpha$ -äthoxy-triphenylmethan, Äthyl-[4,4,4'-tribrom-triphenylmethyl]-äther  $C_{21}H_{17}OBr_3 = (C_6H_4Br)_3C \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 719). Liefert bei der Reduktion mit HI in Eisessig 4,4,4'-Tribrom-triphenylmethan (SCHITSCHIBABIN, B. **44**, 459).

[4,4,4'-Trijod-triphenylmethyl]-polysulfat  $C_{19}H_{13}O_4I_3S + xH_2SO = [(C_6H_4)_3C]SO_3H + xH_2SO_4$  (S. 720). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: K. H. MEYER, WIELAND, B. **44**, 2559.

3-Nitro- $\alpha$ -oxy-triphenylmethan, Diphenyl-[3-nitro-phenyl]-carbinol, 3-Nitro-triphenylcarbinol  $C_{19}H_{13}O_3N = (C_6H_5)_2(O_2N \cdot C_6H_4)C \cdot OH$  (S. 720). Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 75° (KOVACHE, A. ch. [9] **10**, 202). — Liefert beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure 3-Nitro-triphenylmethan. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in konz. Ameisensäure sind gelb.

4,4,4'-Trinitro- $\alpha$ -oxy-triphenylmethan, Tris-[4-nitro-phenyl]-carbinol, 4,4,4'-Trinitro-triphenylcarbinol  $C_{19}H_{13}O_7N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$  (S. 720). Krystallisiert aus Methanol und aus Chloroform mit je 1 Mol Krystall-Lösungsmittel (HANTZSCH, B. **50**, 1414). Absorptionsspektrum der Lösungen in Methanol und in Chloroform: H.

#### Schwefelanalogen des Triphenylcarbinols und seine Derivate.

$\alpha$ -Mercapto-triphenylmethan, Triphenylthiocarbinol, Triphenylmethylmercaptan  $C_{19}H_{13}S = (C_6H_5)_3C \cdot SH$ . B. Aus Triphenylchlormethan bei Einw. einer mit  $H_2S$  gesättigten Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbade (VORLÄNDER, MITTAG, B. **46**, 3453; **52**, 413). — Krystalle (aus absol. Alkohol oder aus Chloroform + Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht in kaltem Äther, Eisessig und Petroläther; löslich in verd. Natronlauge. — Zersetzt sich teilweise beim Erhitzen unter Entwicklung von  $H_2S$ . Liefert beim Behandeln mit Natrium in warmer, absolut-alkoholischer Lösung Triphenylmethan. Beim Einleiten von HCl in die Lösung in siedendem Benzol, ebenso beim Einleiten von trockenem Chlor in kalte Lösungen entsteht Triphenylchlormethan. Triphenylthiocarbinol liefert beim Behandeln mit Bromwasser in alkal. Lösung sowie bei Einw. von konz. Schwefelsäure oder 70%iger  $HClO_4$  und von Silbersalzen Triphenylcarbinol bzw. seine Derivate. Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit  $NaNO_2$  und verd. Schwefelsäure, mit  $N_2O_4$  oder  $N_2O_5$  bildet sich Triphenylmethylthionitrit. Einw. von 1 Mol  $SO_2Cl_2$  in äther. Lösung führt zu Triphenylmethylschwefelchlorid, von 0,5 Mol  $SO_2Cl_2$  in alkoh. Natronlauge zu Bis-triphenylmethyl-disulfid. Beim Zufügen einer wäbr. Lösung von Benzoldiazoniumchlorid zu der gesättigten Lösung des Triphenylthiocarbinols in kaltem Alkohol entsteht die Verbindung  $(C_6H_5)_3C \cdot S \cdot N_2 \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2193). — Natriumsalz. Ziemlich beständig in kalter alkal. Lösung bei Ausschluß von Luftsauerstoff und  $CO_2$ . — Quecksilbersalz. Nadeln. — Bleisalz. Voluminöser Niederschlag.

Methyl-triphenylmethyl-sulfid  $C_{20}H_{15}S = (C_6H_5)_3C \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus Triphenylthiocarbinol beim Behandeln mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Natronlauge, besser beim Kochen mit Methyljodid und KOH in Methanol (VORLÄNDER, MITTAG, B. **46**, 3458). Aus Triphenylchlormethan und Methylmercaptan in Äther oder Benzol (v. MEYER, FISCHER,

*J. pr.* [2] 82, 524). — Krystalle (aus Alkohol oder Methanol). *F*: 105° (v. M., *F.*), 105—106° (V., M.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol (V., M.). — Spaltet bei Einw. von konz. Schwefelsäure oder von  $\text{AgNO}_3$  in alkoholisch-ätherischer Lösung, ebenso beim Kochen mit Eisessig, Methylmercaptan ab (V., M.).

Äthyl-triphenylmethyl-sulfid  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{S} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Triphenylchlormethan und Äthylmercaptan in Äther oder Benzol (v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] 82, 524). — Nadeln. *F*: 125°.

Phenyl-triphenylmethyl-sulfid  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{S} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Aus Triphenylchlormethan und Thiophenol in siedendem Benzol (v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] 82, 525; vgl. BILLMANN, DUE, *Bl.* [4] 35, 390). Aus Triphenylchlormethan und Natriumthiophenolat in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (LECHER, *B.* 48, 535). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). *F*: 105° (v. M., *F.*), 105—106° (L.), 106,5° (B., D.). Sehr leicht löslich in Benzol, Toluol und Chloroform, leicht in Xylol, Äther, Aceton und heißem Eisessig, ziemlich in Petroläther und heißem Alkohol (L.). — Die Lösungen in Benzoesäureäthylester und in geschmolzenem Naphthalin färben sich beim Kochen gelb und verlieren die Gelbfärbung beim Schütteln mit Luft; die gelben Lösungen zeigen das Absorptionsspektrum des Triphenylmethyls (L.). Phenyl-triphenylmethyl-sulfid löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die bei Zusatz von Wasser verschwindet (L.).

p-Tolyl-triphenylmethyl-sulfon  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Triphenylchlormethan und p-toluolsulfonsaurem Natrium in Benzol (v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] 82, 525). — Prismen. *F*: 173° — Wird durch Wasser leicht zersetzt.

Bis-triphenylmethyl-sulfid  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{S} = [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]_2\text{S}$ . *B.* Aus Triphenylchlormethan beim Erhitzen mit 0,5 Mol kristallinem  $\text{Na}_2\text{S}$  in absol. Alkohol (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* 52, 413). Beim Erhitzen von Triphenylchlormethan mit der Natriumverbindung des Triphenylthiocarbinols in Alkohol (V., M.). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 182° (Zers.). Leicht löslich in Benzol,  $\text{CS}_2$ , Chloroform und  $\text{CCl}_4$ , schwer in Alkohol, Äther, Aceton und Petroläther. — Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen im offenen Rohr bei etwa 150°. Wird durch Natrium in Amylalkohol zu Triphenylmethan reduziert. Bei Einw. von  $\text{CrO}_3$  in warmem Eisessig entsteht Triphenylcarbinol; dieses bildet sich auch beim Behandeln des Sulfids mit konz. Schwefelsäure. Bis-triphenylmethyl-sulfid liefert beim Einleiten von HCl in die siedende benzolische Lösung sowie beim Einleiten von Chlor in die kalte  $\text{CCl}_4$ -Lösung Triphenylchlormethan.

Triphenylmethyl-acetyl-sulfid, S-Triphenylmethyl-thioacetat, Thioessigsäure-S-triphenylmethylester  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{OS} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 721). *B.* Aus Triphenylthiocarbinol und Acetylchlorid in Pyridin (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* 46, 3457). Aus Triphenylchlormethan und Thioessigsäure in siedendem Benzol (v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] 82, 524). — *F*: 138° (v. M., *F.*), 139—141° (V., M.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, wenig in Petroläther (V., M.).

[l-Menthyl]-xanthogensäure-triphenylmethylester  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{OS}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}$ . Rotationsdispersion von Lösungen in Toluol: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 497. Ultraviolettes Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: TSCH., O., *Ph. Ch.* 85, 486.

[l-Bornyl]-xanthogensäure-triphenylmethylester  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{OS}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}$ . Rotationsdispersion von Lösungen in Toluol: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* 85, 497.

Triphenylmethan- $\alpha$ -sulfensäuremethylester  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{OS} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Triphenylmethylschwefelchlorid beim Kochen mit  $\text{NaO} \cdot \text{CH}_3$  in Methanol (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* 52, 417). — Nadeln (aus Chloroform + Methanol). *F*: 124°. Unlöslich in Alkalien.

Triphenylmethan- $\alpha$ -sulfensäurephenylester  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{OS} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Aus Triphenylmethylschwefelchlorid in Benzol beim Behandeln mit Natriumphenolat in Alkohol (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* 52, 417). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol oder aus Äther + Petroläther). *F*: 91,5°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr wenig in Petroläther.

Bis-triphenylmethyl-disulfid  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{S}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . *B.* Aus Triphenylthiocarbinol beim Behandeln mit 0,5 Mol  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in alkoh. Natronlauge unter Kühlung (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* 46, 3459). Aus Triphenylmethylschwefelchlorid und Triphenylthiocarbinol in Pyridin (V., M., *B.* 52, 418). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). *F*: 157° (Zers.). Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Petroläther. — Färbt sich beim Erhitzen auf 140° gelb. Spaltet beim Erwärmen und Aufbewahren der Lösungen leicht Schwefel und  $\text{H}_2\text{S}$  ab. Gibt mit Chlor in  $\text{CCl}_4$  Triphenylchlormethan.

Triphenylmethylschwefelchlorid  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ClS} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{Cl}$ . *B.* Aus Triphenylthiocarbinol beim Behandeln mit 1 Mol  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Äther unter Kühlung (VORLÄNDER, MITTAG,

**B. 52, 415.** — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Alkohol).  $F: 137^\circ$ . Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther. — Ist gegen Wasser sehr beständig. Wird durch Alkalien in der Wärme, durch kalte konz. Schwefelsäure sowie durch Silberoxide in organischen Lösungsmitteln zersetzt. Gibt mit Chlor in Eisessig Triphenylchloromethan. Bei Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig entsteht Triphenylcarbinol. Gibt mit  $NH_3$  in Äther oder Benzol Triphenylmethylschwefelamid; reagiert analog mit Aminen. Liefert beim Behandeln mit  $AlCl_3$  in Benzol  $H_2S$ , Triphenylcarbinol und in geringer Menge Thiobenzophenon.

**Triphenylmethylthionitrit**  $C_{20}H_{16}ONS = (C_6H_5)_3C \cdot S \cdot NO$ . **B.** Aus Triphenylthiocarbinol bei Einw. von  $NaNO_2$  und verd. Schwefelsäure in Benzol sowie beim Behandeln der Benzol-Lösung mit  $N_2O_4$  oder  $N_2O_5$  (VORLÄNDER, MITTAG, **B. 52, 422**). — Grüne Nadeln (aus Anisol).  $F: 104^\circ$  (Zers.). Konz. Lösungen in Benzol oder Chloroform sind im durchfallenden Licht dunkelrot, im auffallenden Licht grün. — Zersetzt sich beim Aufbewahren in Benzol. Ziemlich beständig gegen Wasser.

**Triphenylmethylschwefelamid, S-Triphenylmethyl-thiohydroxylamin**  $C_{20}H_{16}NS = (C_6H_5)_3C \cdot S \cdot NH_2$ . **B.** Aus Triphenylmethylschwefelchlorid und überschüssigem Ammoniak in Äther oder Benzol unter Kühlung (VORLÄNDER, MITTAG, **B. 52, 419**). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther oder Chloroform + Alkohol).  $F: 126^\circ$ . Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Wird durch konz. Schwefelsäure sowie durch alkoh.  $AgNO_3$ -Lösung in der Kälte zersetzt.

**N-Methyl-triphenylmethylschwefelamid, N-Methyl-S-triphenylmethyl-thiohydroxylamin**  $C_{20}H_{18}NS = (C_6H_5)_3C \cdot S \cdot NH \cdot CH_3$ . **B.** Aus Triphenylmethylschwefelchlorid in Äther beim Behandeln mit Methylamin in Alkohol (VORLÄNDER, MITTAG, **B. 52, 420**). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol).  $F: 119-120^\circ$ . — Wird durch konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure zersetzt.

**N,N-Dimethyl-triphenylmethylschwefelamid, N,N-Dimethyl-S-triphenylmethyl-thiohydroxylamin**  $C_{22}H_{20}NS = (C_6H_5)_3C \cdot S \cdot N(CH_3)_2$ . **B.** Aus Triphenylmethylschwefelchlorid in Äther bei Einw. von Dimethylamin in Alkohol (VORLÄNDER, MITTAG, **B. 52, 421**). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol).  $F: 105-108^\circ$ .

**N-Acetyl-triphenylmethylschwefelamid, S-Triphenylmethyl-N-acetyl-thiohydroxylamin**  $C_{22}H_{18}ONS = (C_6H_5)_3C \cdot S \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . **B.** Aus Triphenylmethylschwefelamid und Acetylchlorid in kaltem Pyridin (VORLÄNDER, MITTAG, **B. 52, 420**). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol).  $F: 187^\circ$ .

**N-Methyl-N-acetyl-triphenylmethylschwefelamid, N-Methyl-S-triphenylmethyl-N-acetyl-thiohydroxylamin**  $C_{24}H_{20}ONS = (C_6H_5)_3C \cdot S \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . **B.** Aus N-Methyl-triphenylmethylschwefelamid und Acetylchlorid in Pyridin (VORLÄNDER, MITTAG, **B. 52, 420**). — Nadeln (aus Aceton).  $F: 133^\circ$ .

**N-Nitroso-N-methyl-triphenylmethylschwefelamid, N-Nitroso-N-methyl-S-triphenylmethyl-thiohydroxylamin**  $C_{20}H_{16}ON_2S = (C_6H_5)_3C \cdot S \cdot N(NO) \cdot CH_3$ . **B.** Aus N-Methyl-triphenylmethylschwefelamid in Äther bei Einw. von Stickoxyden (VORLÄNDER, MITTAG, **B. 52, 421**). — Krystalle (aus Äther oder Methanol).  $F: 102-103^\circ$  (Zers.). — Verpufft beim Erhitzen über freier Flamme. Beim Kochen mit Methanol entsteht zuweilen Methyl-triphenylmethyl-äther.

**5. 4-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-diphenyl, Phenyl-diphenyl-carbinol, 4-Phenyl-benzhydrol**  $C_{19}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  (**S. 721**). **B.** Aus 4-Phenyl-benzophenon durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, **Z. 36, 121**). Aus der bei tagelangem Schütteln von 4-Phenyl-benzophenon mit viel Natrium in Äther entstehenden Dinatrium-Verbindung  $Na_2C_{19}H_{14}O$  durch Einw. von Wasser (SCHLENK, APPELRODT, MICHAEL, THAL, **B. 47, 487**). —  $F: 97^\circ$  (C.). Schwer löslich in 80%igem Alkohol (C.).

#### 4. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{16}O$ .

**1.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\beta$ -triphenyl-äthan, Diphenyl- $\beta$ -benzyl-carbinol,  $\alpha,\alpha,\beta$ -Triphenyl-äthylalkohol**  $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (**S. 721**). **B.** Bei monatelanger Belichtung eines Gemisches von Benzophenon und Toluol (PATERNO, CHIEFFI, **G. 30 II, 422**; vgl. auch CIAMICIAN, SILBER, **B. 45, 1537**; **R. A. L. [5] 19 I, 647**). — Prismen (aus Petroläther).  $F: 88-89^\circ$ ;  $Kp_{11}: 222^\circ$  (C., S.). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, **Bl. [4] 11, 121**.

**2.  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\alpha$ -triphenyl-äthan,  $\beta,\beta,\beta$ -Triphenyl-äthylalkohol**  $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot OH$ . **B.** Aus Triphenylacetaldehyd durch Reduktion mit Aluminiumamalgam

in 85%igem Alkohol oder mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid (DANILOW, *Ж.* 51, 122; *C.* 1923 III, 761). Bei Einw. von Formaldehyd auf eine äther. Lösung von Triphenylmethylatrium (Syst. No. 2357) (SCHLENK, OCHS, *B.* 49, 610). — Krystalle (aus Alkohol, Äther oder Ligroin). F: 107° (Zers.) (SCHL., O.), 110,5° (D.). — Zerfällt, wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, in Triphenylmethan und Formaldehyd (SCHL., O.). Liefert bei Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Gegenwart von rotem Phosphor bei 130° *a.a.β.*-Triphenyläthan (D.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 205—206° (D.).

Acetat  $C_{23}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta,\beta,\beta$ -Triphenyl-äthylalkohol durch Erwärmen mit Acetylchlorid in Benzol bei Gegenwart von  $BaCO_3$  oder durch Einw. von HBr in Eisessig bei Zimmertemperatur (DANILOW, *Ж.* 51, 123; *C.* 1923 III, 761). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°.

3. *4-Oxy-2-methyl-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-m-kresol* (OH = 1)  $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot OH$ .

*α*-Chlor-4-[carbäthoxy-oxy]-2-methyl-triphenylmethan, 4-[Carbäthoxy-oxy]-2-methyl-triphenylchlormethan  $C_{23}H_{21}O_2Cl = (C_6H_5)_3CCl \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-[Carbäthoxy-oxy]-2-methyl-triphenylcarbinol bei Einw. von HCl in Benzol (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* 39, 1682). — Krystalle. F: 96—97°. — Beim Behandeln mit Silber in Benzol entsteht eine kirschrote Lösung, die durch Sauerstoff unter Bildung von Bis-[4-(carbäthoxy-oxy)-2-methyl-triphenylmethyl]-peroxyd entfärbt wird.

4. *α-Oxy-2-methyl-triphenylmethan, Diphenyl-o-tolyl-carbinol*  $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (*S.* 721). F: 98° (KOVACHE, *A. ch.* [9] 10, 197). — Beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure entsteht Diphenyl-o-tolyl-methan. Löst sich in konz. Schwefelsäure und in konz. Ameisensäure mit orangegelber Farbe.

5. *4-Oxy-3-methyl-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-o-kresol* (OH = 1)  $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ .

*α*-Chlor-4-[carbäthoxy-oxy]-3-methyl-triphenylmethan, 4-[Carbäthoxy-oxy]-3-methyl-triphenylchlormethan  $C_{23}H_{21}O_2Cl = (C_6H_5)_3CCl \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von HCl auf 4-[Carbäthoxy-oxy]-3-methyl-triphenylcarbinol in Benzol (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* 38, 1589). — Krystalle. F: 131—132°. — Bei Einw. von Silber in Benzol entsteht eine citronengelbe Lösung, die bei Zutritt von Luftsauerstoff ein Peroxyd vom Schmelzpunkt 161—162° liefert.

6. *α-Oxy-4-methyl-triphenylmethan, Diphenyl-p-tolyl-carbinol*  $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (*S.* 722). *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-keton und Phenylmagnesiumbromid in Äther (STAUDINGER, CLAR, *B.* 44, 1626). — Liefert beim Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure Diphenyl-p-tolyl-methan (GUYOT, KOVACHE, *C. r.* 154, 122; K., *A. ch.* [9] 10, 197). Löst sich in konz. Ameisensäure oder Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe (K.).

7. *Allyl-phenyl-α-naphthyl-carbinol*  $C_{20}H_{18}O = C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-keton und Allylmagnesiumbromid in Äther (MAZUREWITSCH, *Ж.* 46, 30). — Krystalle (aus Ligroin). F: 65—67° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  α-Naphthoesäure. Verhalten des mit Chlorwasserstoff gewonnenen Chlorids beim Erhitzen mit Pyridin: M. Mit 1 Mol Brom in  $CS_2$  bildet sich ein zersetzliches Dibromid.

## 5. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{20}O$ .

1. *1-Oxy-α,1-diphenyl-α,γ,ε,η-nonatetraen*  $C_{21}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot CH:CH:CH:CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .

*α*-Chlor-1-oxy-α,1-diphenyl-α,γ,ε,η-nonatetraen  $C_{21}H_{19}OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot CCl:CH:CH:CH:CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus *ε,ε*-Dichlor-α,1-diphenyl-α,γ,ε,η-nonatetraen beim Behandeln der Lösung in Benzol und absol. Äther mit  $NaHCO_3$ -Lösung oder beim Behandeln der äther. Lösung mit  $Ag_2O$  (STRAUS, *A.* 374, 67; vgl. dazu St., *A.* 393, 251). — Nadeln (aus  $CS_2$ ). F: 122°. Leicht löslich in Äther, Benzol und  $CS_2$ , schwer in Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure und in flüssigem  $SO_2$  mit grüner Farbe. — Zersetzt sich am Licht. Liefert bei vorsichtigem Behandeln mit HCl in  $CS_2$  unter Kühlung und Lichtabschluß *ε,ε*-Dichlor-α,1-diphenyl-α,γ,ε,η-nonatetraen. Beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht Diacinnamalacetone, mit Methanol in Gegenwart von wenig Natriummethylat *α*-Chlor-1-methoxy-α,1-diphenyl-α,γ,ε,η-nonatetraen.

*ε*-Chlor-1,1-methoxy-α,1-diphenyl-α,γ,ε,η-nonatetraen  $C_{21}H_{21}OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot CCl:CH:CH:CH:CH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus *ε,ε*-Dichlor-α,1-diphenyl-α,γ,ε,η-nonatetraen beim Kochen mit Natriummethylat in methylalkoholisch-ätherischer Lösung (STRAUS, *A.* 374, 86; vgl. dazu St., *A.* 393, 251). Aus *ε*-Chlor-1-oxy-α,1-diphenyl-α,γ,ε,η-

nonatetraen beim Kochen mit Methanol in Gegenwart von wenig Natriummethylat (Str.). — Krystalle (aus Methanol). F: 120,5°. Löslich in konz. Schwefelsäure und in flüssigem  $SO_2$  mit grüner Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton Methyläthermandelsäure und andere Produkte (Str., A. 393, 296). Beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol bildet sich das Dimethylacetal des  $\alpha$ -Oxo- $\alpha,\alpha$ -diphenyl- $\alpha,\gamma,\gamma$ -nonatetraens (Str., A. 393, 312). Kochen mit verd. methylalkoh. Salzsäure führt zu Dicinnamalaceton (Str., A. 374, 87).

2.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\gamma$ -triphenyl-propan, Diphenyl- $\beta$ -phenäthyl-carbinol  $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Hydrozimtsäureäthylester durch Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (ORECHOW, GRINBERG, *Jk.* 48, 1721; C. 1923 I, 1620). Aus Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium (SALKIND, ZIZIANOWA, *Jk.* 50, 23; C. 1923 III, 1391). Geschwindigkeit dieser Reaktion: S., Z. — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 85–87° (S., Z.), 87–88° (O., G.). Schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig (O., G.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv orangegelb (O., G.).

3.  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta,\gamma$ -triphenyl-propan, Phenyl-dibenzyl-carbinol  $C_{21}H_{20}O = C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$  (S. 723). B. Aus 1 Mol Benzoesäureäthylester und 3 Mol Benzylmagnesiumchlorid (ORECHOW, *Jk.* 48, 1707; B. 47, 94).

4.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\beta$ -triphenyl-propan, Diphenyl- $\alpha$ -phenäthyl-carbinol  $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$  (S. 723). Zur Konstitution vgl. LÉVY, *Bl.* [4] 29, 893; ZIEGLER, GRABBE, ULRICH, *B.* 57, 1989 Anm. 19. — B. Zur Bildung aus Benzophenon und Äthylbenzol durch Belichtung nach PATERNO, CHIEFFI (*G.* 39 II, 423) vgl. CLAMICIAN, SILBER, *B.* 43, 1539; R. A. L. [5] 19 I, 648. — Monokline Krystalle (aus Petroläther). F: 89–90°.  $Kp_{11}$ : 226°. — Liefert beim Erhitzen unter Druck auf 300° neben anderen Produkten  $\alpha,\beta$ -Triphenyl- $\alpha$ -propylen.

5. Diphenyl- $p$ -xytyl-carbinol (?)  $C_{21}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (?). B. Aus Benzophenon und  $p$ -Xylol durch Belichtung (CLAMICIAN, SILBER, *B.* 43, 1540; R. A. L. [5] 19 I, 649). — Krystalle (aus Petroläther). F: 113°.  $Kp_{24}$ : 258–260°.

6.  $\alpha$ -Oxy-4,4'-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-di- $p$ -tolyl-carbinol  $C_{21}H_{20}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_6H_5$  (S. 723). B. Aus Benzoesäureäthylester und  $p$ -Tolylmagnesiumbromid (KOVACHE, *A. ch.* [9] 10, 198). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 80°. — Geht beim Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure in Phenyl-di- $p$ -tolyl-methan über (GUYOT, K., *C. r.* 154, 122; K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure oder Ameisensäure mit grünlichgelber Farbe (K.).

## 6. Oxy-Verbindungen $C_{22}H_{22}O$ .

1. Tribenzylcarbinol  $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3C \cdot OH$  (S. 723). B. Zur Bildung aus Phenyleisigsäureäthylester und Benzylmagnesiumchlorid nach KLAGES, HEILMANN (*B.* 37, 1456) vgl. ORECHOW, GRINBERG, *Jk.* 48, 1717; C. 1923 I, 1620. — Rhombische (pyramidale?) Krystalle (aus Chloroform + Petroläther) (JERUSALEM, *Soc.* 97, 2193; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 322). D: 1,1869 (J.).

2.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\beta,\beta$ -triphenyl-butan,  $\alpha,\beta,\beta$ -Triphenyl-butylalkohol  $C_{22}H_{22}O = (C_6H_5)_2C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Durch Reduktion von  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-butyrophenon mit Natrium und Alkohol in Gegenwart von  $NaHCO_3$  (DANILEW, *Jk.* 51, 138; C. 1923 III, 761). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70–71°.

3.  $\alpha$ -Oxy-4,4',4''-trimethyl-triphenylmethan, Tri- $p$ -tolyl-carbinol  $C_{22}H_{22}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$  (S. 723). B. Aus Di- $p$ -tolyl-keton und  $p$ -Tolylmagnesiumbromid (KOVACHE, *A. ch.* [9] 10, 199). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 96°. — Liefert beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure Tri- $p$ -tolyl-methan. Löst sich mit grüngelber Farbe in konz. Schwefelsäure oder Ameisensäure.

## 7. Oxy-Verbindungen $C_{25}H_{24}O$ .

1.  $\alpha$ -[2-Oxy-phenyl]- $\gamma,\gamma$ -dibenzyl-propan  $C_{25}H_{24}O = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

$\gamma$ -Chlor- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyl]- $\gamma,\gamma$ -dibenzyl-propan  $C_{25}H_{22}OCl = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von  $HCl$  in eine äther. Lösung von  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyl]- $\gamma,\gamma$ -dibenzyl-propan (ORECHOW, MEERSON, *B.* 45, 1929). — Nadeln (aus Ligroin). F: 90–91°. — Liefert beim Kochen mit Pyridin  $\alpha$ -Phenyl- $\delta$ -[2-methoxy-phenyl]- $\beta$ -benzyl- $\alpha$ -butylen.



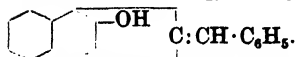
2.  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\delta$ -diphenyl- $\beta$ -benzyl-butan, *Dibenzyl- $\beta$ -phenäthyl-carbinol*  $C_{25}H_{24}O = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzylmagnesiumchlorid und Hydrozimtsäureäthylester in Äther (ORECHOW, KONOWALOW, B. 45, 863). — Nadeln (aus Methanol). F: 62—63°. — Beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung entsteht Dibenzyl- $\beta$ -phenäthylchloromethan.

8.  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\zeta$ -diphenyl- $\beta$ -benzyl-hexan  $C_{25}H_{24}O = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

$\gamma,\delta,\zeta$ -Tetrabrom- $\beta$ -oxy- $\alpha,\zeta$ -diphenyl- $\beta$ -benzyl-hexan  $C_{25}H_{24}OBr_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\varepsilon$ -Oxy- $\alpha,\zeta$ -diphenyl- $\varepsilon$ -benzyl- $\alpha,\gamma$ -hexadien bei Einw. von Brom in Chloroform (REYNOLDS, Am. 46, 207). — Nadeln. F: 227° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Alkohol, weniger löslich in Äther und Ligroin. — Verändert sich beim Umkrystallisieren aus Chloroform und Methanol.

### 13. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$ .

1. 2-Oxy-1.4-[phenyl-vinyliden]-naphthalin  $C_{19}H_{12}O =$



2-Methoxy-1.4-[phenyl-vinyliden]-naphthalin  $C_{19}H_{14}O = C_{10}H_5(C: CH \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 2-Methoxy-1.4-methylen-naphthalin mit Benzaldehyd in Gegenwart von Acetanhydrid und Natriumacetat (DEAN, NIERENSTEIN, Soc. 109, 596). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 224—226° (Zers.).

2. Oxy-Verbindungen  $C_{19}H_{14}O$ .

1. 9-Oxy-9-phenyl-fluoren, *Phenyl-diphenylen-carbinol*  $C_{19}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$  (S. 725). Liefert bei längerer Einw. von wasserfreier Ameisensäure bei Zimmertemperatur eine amorphe Verbindung  $C_{38}H_{26}O$  (s. u.) (KOVACHE, A. ch. [9] 10, 206; vgl. KLIEGL, B. 43, 2490 Anm. 2). Einw. von wasserfreier Ameisensäure bei Siedetemperatur: GUYOT, Ko., C. r. 155, 839; Ko. Wird beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure und wasserfreiem Natriumformiat zu 9-Phenyl-fluoren reduziert (G., Ko.; Ko.). Entwickelt mit  $CH_3 \cdot MgI$  in Pyridin bei 85° 1 Mol Methan (ZEREWITINOW, B. 45, 2388).

Verbindung  $C_{38}H_{26}O$ . B. Durch Erwärmen von 9-Oxy-9-phenyl-fluoren in Eisessig mit einigen Kubikzentimetern konz. Schwefelsäure (KLIEGL, B. 38, 291; 43, 2490). Bei längerer Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf 9-Oxy-9-phenyl-fluoren bei Zimmertemperatur (KOVACHE, A. ch. [9] 10, 206). — Amorph. Erweicht bei 165—170° (Ko.). Verfärbt sich von 260° ab und zersetzt sich zwischen 320° und 360° (KL.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und  $CS_2$ , sehr wenig in Alkohol (KL.; Ko.). — Beim Schütteln der Benzol-Lösung mit konz. Schwefelsäure entsteht 9-Oxy-9-phenyl-fluoren (Ko.).

9-Äthoxy-9-phenyl-fluoren  $C_{21}H_{18}O = C_{12}H_9(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 725). B. Aus Bis-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-äther beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (GOMBERG, Am. Soc. 35, 207).

Bis-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-äther  $C_{38}H_{26}O = C_{13}H_9(C_6H_5) \cdot O \cdot C_{13}H_9(C_6H_5)$ . Der Artikel im *Hptw.*, S. 725, ist zu streichen (vgl. KLIEGL, B. 43, 2490 Anm. 2). — B. Aus 9-Chlor-9-phenyl-fluoren durch Einw. von Quecksilberoxyd in Benzol (GOMBERG, Am. Soc. 35, 206). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 232—233°. 1 g löst sich in ca. 6,5 g Benzol oder in 100 g Äther. — Gibt beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von etwas Schwefelsäure 9-Äthoxy-9-phenyl-fluoren. Liefert beim Kochen mit 90%iger Essigsäure 9-Oxy-9-phenyl-fluoren. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht 9-Chlor-9-phenyl-fluoren.

Bis-[9-phenyl-fluorenyl-(9)]-peroxyd, Bis-[phenyl-diphenylen-methyl]-peroxyd  $C_{38}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot O \cdot C_{12}H_9 \cdot C_6H_5$  (S. 725). F: 209° (korr.) (Braungelbfärbung). Löst sich in Schwefelsäure mit anfangs braungelber, später braunschwarzer Farbe (SCHMIDLIN, GARCIA-BANDS, B. 45, 1348).

2. 9-[4-Oxy-phenyl]-fluoren  $C_{19}H_{14}O = C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von 9-[4-Oxy-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(6) auf 200° in einem Strom trockener Luft (BISTREYOKI, v. WEBER, B. 43, 2499). — Nadelchen (aus Benzol-Ligroin). F: 178—179° (Zers.).

9-[4-Methoxy-phenyl]-fluoren  $C_{20}H_{18}O = C_{12}H_8 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von 9-[4-Methoxy-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(9) auf  $160^\circ$  (BISTRZYCKI, v. WEBER, B. 43, 2502). Beim Kochen von 9-Oxy-9-[4-methoxy-phenyl]-fluoren mit wasserfreier Ameisensäure und Natriumformiat (KOVACHE, A. ch. [9] 10, 214). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $119^\circ$  (Ko.),  $121-122^\circ$  (B., v. W.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und siedendem Ligroin (B., v. W.).

9-[4-Acetoxy-phenyl]-fluoren  $C_{22}H_{18}O_2 = C_{12}H_8 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 9-[4-Oxy-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(9) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, v. WEBER, B. 43, 2500). — Nadeln (aus Eisessig). F:  $139-140^\circ$ .

9-Chlor-9-[4-methoxy-phenyl]-fluoren  $C_{20}H_{17}ClO = C_{12}H_8 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Umsetzung von 4-Methoxy-phenylmagnesiumjodid und Fluorenol in Äther und Behandlung des entstandenen Carbinols mit trockenem Chlorwasserstoff (SCHLENK, A. 394, 198). — Krystalle (aus Ligroin). F:  $149-151^\circ$ . Gibt mit konz. Schwefelsäure eine fuchsinrote Färbung.

### 3. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O$ .

1.  $\alpha, \beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -[4-oxy-phenyl]-äthylen,  $\alpha$ -[4-Oxy-phenyl]-stilben  $C_{20}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

$\alpha, \beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]-äthylen,  $\alpha$ -[4-Äthoxy-phenyl]-stilben  $C_{22}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Äthoxy-benzophenon und Benzylmagnesiumchlorid (BUSIGNIES, C. r. 151, 516). — F:  $93^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit 1 Mol Brom in  $CS_2$ -Lösung in der Kälte x-Brom- $\alpha, \beta$ -diphenyl- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]-äthylen.

x-Brom- $\alpha, \beta$ -diphenyl- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]-äthylen  $C_{22}H_{19}OBr$ . B. Aus  $\alpha$ -[4-Äthoxy-phenyl]-stilben und 1 Mol Brom in  $CS_2$ -Lösung in der Kälte (BUSIGNIES, C. r. 151, 517). — F:  $73^\circ$ . — Liefert mit 1 Mol Brom in siedendem  $CS_2$  x,x-Dibrom- $\alpha, \beta$ -diphenyl- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]-äthylen.

x,x-Dibrom- $\alpha, \beta$ -diphenyl- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]-äthylen  $C_{22}H_{18}OBr_2$ . B. Aus x-Brom- $\alpha, \beta$ -diphenyl- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]-äthylen und 1 Mol Brom in siedender  $CS_2$ -Lösung (BUSIGNIES, C. r. 151, 517). — F:  $160^\circ$ .

2.  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-äthylen  $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

$\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-äthylen  $C_{21}H_{18}O = (C_6H_5)_2C : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von 4-Methoxy-benzaldehyd mit Diphenylketen in Gegenwart von Chinolin auf  $150^\circ$  (STAUDINGER, KON. A. 384, 91). — Krystalle (aus Essigester). F:  $81-82^\circ$ .

3.  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \alpha, \beta$ -triphenyl-äthylen, Triphenylvinylalkohol  $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_3C : C(C_6H_5) \cdot OH$  ist desmotrop mit  $\omega, \omega$ -Diphenyl-acetophenon  $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , Syst. No. 657.

$\beta$ -Acetoxy- $\alpha, \alpha, \beta$ -triphenyl-äthylen, Triphenylvinyl-acetat  $C_{22}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_3C : C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 726). B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -acetoxy- $\alpha, \alpha, \beta$ -triphenyl-äthan mit Acetylchlorid und Eisessig (PATERNO, FORLI-FORTI, G. 40 II, 338). — F:  $103-105^\circ$ .

4. 9-Oxy-9-benzyl-fluoren, Benzyl-diphenylen-carbinol  $C_{20}H_{18}O = C_6H_5 \cdot C(C_6H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$  (S. 726). Liefert beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure 9-Benzal-fluoren (KOVACHE, A. ch. [9] 10, 217).

5. 9-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-fluoren  $C_{20}H_{18}O = C_6H_5 \cdot C(C_6H_5)(CH_3) \cdot OH$ .

B. Durch Erhitzen von 9-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(9) auf  $220^\circ$  (BISTRZYCKI, v. WEBER, B. 43, 2501). — Prismen (aus Benzol). F:  $165-166^\circ$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Ligroin.

9-[4-Acetoxy-3-methyl-phenyl]-fluoren  $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_6H_5)(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .

B. Beim Kochen von 9-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(9) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, v. WEBER, B. 43, 2501). — Prismen (aus Benzol-Ligroin). F:  $95-97^\circ$ . Leicht löslich in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Ligroin.

6. 9-Oxy-9-p-tolyl-fluoren  $C_{20}H_{18}O = C_6H_5 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$ . B. Aus p-Tolylmagnesiumbromid und Fluorenol (KOVACHE, A. ch. [9] 10, 210). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F:  $85^\circ$ . Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Liefert bei längerer

Einw. von wasserfreier Ameisensäure bei Zimmertemperatur eine amorphe Verbindung  $C_{46}H_{30}O(?)$ , die bei  $130^\circ$  erweicht. Wird beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure und wasserfreiem Natriumformiat zu 9-p-Tolyl-fluoren reduziert.

#### 4. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{18}O$ .

1.  $\gamma$ -Oxy- $\alpha,\gamma,\gamma$ -triphenyl- $\alpha$ -propylen  $C_{21}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ .  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\gamma$ -oxy- $\alpha,\gamma,\gamma$ -triphenyl- $\alpha$ -propylen  $C_{21}H_{16}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol und Brom in Chloroform (SALKIND, ZIZIANOWA, *Ж.* 50, 20; *C.* 1923 III, 1391). — Krystalle (aus Ligroin). F:  $99-100^\circ$ . — Liefert bei der Einw. von siedendem Wasser eine bromhaltige, bei  $123-126^\circ$  schmelzende Verbindung.

2. 10-Oxy-9-benzyl-9.10-dihydro-anthracen, 10-Benzyl-9.10-dihydro-anthranol-(9)  $C_{21}H_{18}O = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}(CH_2 \cdot C_6H_5) \\ \text{CH}(OH) \end{matrix} \cdot C_6H_4$  (S. 726). Zur Konstitution vgl. COOK, *Soc.* 1926, 2160. — B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Dimethyl-phenylbenzylammoniumchlorid auf Anthrachinon in Natronlauge in Gegenwart von  $Na_2SO_4$  (TSCHILIKIN, *Ж.* 45, 1840; B. 47, 1057). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F:  $135-136^\circ$ .

5. 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzhydryl]-hydrinden  $C_{22}H_{20}O = \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH \end{matrix}$ .

B. Durch Hydrierung von 3-[ $\alpha$ -Oxy-benzhydryl]-inden in äther. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz (COURTOT, *A. ch.* [9] 5, 65). — Prismen (aus Äther). F:  $90^\circ$  (C., *A. ch.* [9] 5, 65),  $92^\circ$  (C., *A. ch.* [9] 5, 206). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösungen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: C., *A. ch.* [9] 5, 206. — Liefert bei kurzem Kochen mit alkoh. Salzsäure 1-Diphenylmethylen-hydrinden (C., *A. ch.* [9] 5, 66).

2.3-Dibrom-1-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-hydrinden  $C_{22}H_{18}OBr_2 = \begin{matrix} CHBr \cdot CHBr \\ | \\ C_6H_4 \cdot CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH \end{matrix}$ .

B. Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 3-[ $\alpha$ -Oxy-benzhydryl]-inden in Chloroform bei  $0^\circ$  (COURTOT, *A. ch.* [9] 5, 89). — Prismen (aus Ligroin). F:  $119^\circ$ . Schwer löslich in Ligroin.

#### 6. Oxy-Verbindungen $C_{23}H_{22}O$ .

1.  $\alpha$ -Phenyl- $\delta$ -[2-oxy-phenyl]- $\beta$ -benzyl- $\alpha$ -butylen  $C_{23}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot OH$ .

$\alpha$ -Phenyl- $\delta$ -[2-methoxy-phenyl]- $\beta$ -benzyl- $\alpha$ -butylen  $C_{24}H_{24}O = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyl]- $\gamma,\gamma$ -dibenzyl-propan mit Pyridin (ORECHOW, MEERSON, *B.* 45, 1929). — Krystalle (aus Methanol). F:  $56-57^\circ$ . Kp.:  $266-267^\circ$ . Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Bei der Oxydation mit Ozon entsteht Benzaldehyd.

2. 4.6-Diphenyl-1.2-benzo-cyclohepten-(1)-ol-(5)  $C_{23}H_{22}O = C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \end{matrix} \cdot CH \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von 4.6-Diphenyl-1.2-benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5) mit Natrium und Alkohol (THIELE, WEITZ, *A.* 377, 12). — Krystalle (aus Ligroin). F:  $160^\circ$ .

7. 5-Methyl-4.6-diphenyl-1.2-benzo-cyclohepten-(1)-ol-(5)  $C_{24}H_{24}O = C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \end{matrix} \cdot C(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus 4.6-Diphenyl-1.2-benzo-cyclohepten-(1)-on-(5) und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (THIELE, WEITZ, *A.* 377, 11). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $211^\circ$ .

### 14. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O$ .

#### 1. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{18}O$ .

1.  $\gamma$ -Oxy- $\alpha,\gamma,\gamma$ -triphenyl- $\alpha$ -propin, Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol  $C_{21}H_{18}O = C_6H_5 \cdot C : C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$  (S. 727). B. Aus Phenylacetylenylmagnesiumbromid und Benzophenon in Äther (JOZITSCH, *Ж.* 39, 655; *Bl.* [4] 6, 99). — Geschwindigkeit der

Hydrierung in alkoh. Lösung in Gegenwart von kolloidalem Palladium: SALKIND, ZIZIANOWA, *Ж.* 50, 19; *C.* 1928 III, 1391. Liefert mit Brom in Chloroform  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\gamma$ -oxy- $\alpha,\gamma,\gamma$ -triphenyl- $\alpha$ -propylen (S., Z.). Reagiert nicht mit Jod. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote, mit Eisessig und konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet (S., Z.).



Acetat  $C_{23}H_{19}O_2 = \begin{array}{c} C(C_6H_5):C \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 - CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Aus Benzaldehyd in Acetanhydrid durch Einw. von Eisessig und konz. Schwefelsäure unter Kühlung, neben anderen Produkten (THEILE, RUGGLI, *A.* 393, 73). Durch Erhitzen von 3-Brom-1.2-diphenyl-inden mit Natriumacetat und Eisessig im Rohr auf 100—125° oder mit Silberacetat und Eisessig auf dem Wasserbad (TH., R.). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 166—167°. Sehr leicht löslich in kaltem Äther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grünlich gelbe Färbung. — Wird von  $KMnO_4$  in Gegenwart von Soda sehr langsam angegriffen. Gibt beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig im Rohr auf 100° 3-Brom-1.2-diphenyl-inden.

3. *Di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol*  $C_{21}H_{19}O = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_7$  (S. 728). B. {Aus  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid und Ameisensäureäthylester .... (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* 42, 2381); TSCHITSCHIBABIN, *B.* 44, 445}. Aus  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid und Ameisensäureisooamylester (TSCH., MAGIDSON, *Ж.* 46, 1391; *J. pr.* [2] 90, 170). — F: 146° (TSCH., M.). Scheidet sich aus Benzol als Krystallpulver mit  $\frac{1}{2}$  Mol Krystallbenzol aus und schmilzt bei 139—142° (im geschlossenen Röhrchen) (TSCH., M.). Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in Di- $\alpha$ -naphthyl-methan und Di- $\alpha$ -naphthyl-keton über (TSCH.). Liefert bei der Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig als Hauptprodukt Di- $\alpha$ -naphthyl-methan neben 1.2; 7.8-Dibenzo-fluoren (?) und wenig symm. Tetra- $\alpha$ -naphthyl-äthan (TSCH., M.; vgl. SCHM., MASS., *B.* 42, 2387). Wird durch Jodwasserstoff in heißem Eisessig quantitativ zu Di- $\alpha$ -naphthyl-methan reduziert (TSCH.). Liefert mit krystallinischer Phosphorsäure bei 155° Bis-[di- $\alpha$ -naphthyl-methyl]-äther, bei 175° 1.2; 7.8-Dibenzo-fluoren(?) und Tetra- $\alpha$ -naphthyl-äthylen (TSCH., M.). Gibt beim Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid auf 170—190° 1.2; 7.8-Dibenzo-fluoren(?) (TSCH., M.).

Äthyl-[di- $\alpha$ -naphthyl-methyl]-äther  $C_{23}H_{21}O = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_{10}H_7$  (S. 728). B. Aus  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid und Ameisensäureäthylester in siedendem Äther (STADNIKOW, *Ж.* 48, 1874; *B.* 57, 7). — F: 134—135°.

Phenyl-[di- $\alpha$ -naphthyl-methyl]-äther  $C_{27}H_{23}O = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_7$  (S. 728) von SCHMIDLIN, MASSINI (*B.* 42, 2390) ist als [4-Oxy-phenyl]-di- $\alpha$ -naphthyl-methan erkannt worden (vgl. S. 366) (MAGIDSON, *Ж.* 47, 1304; *C.* 1916 II, 129).

Bis-[di- $\alpha$ -naphthyl-methyl]-äther  $C_{28}H_{23}O = (C_{10}H_7)_2CH \cdot O \cdot CH(C_{10}H_7)_2$ . B. Durch Erhitzen von Di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol mit krystallisierter Phosphorsäure auf 155° (TSCHITSCHIBABIN, MAGIDSON, *Ж.* 46, 1392; *J. pr.* [2] 90, 171). — Krystalle (aus Benzol). F: 246,5°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Aceton, schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. — Liefert mit Bromwasserstoff in Eisessig Di- $\alpha$ -naphthyl-brommethan.

4.  *$\alpha$ -Naphthyl- $\beta$ -naphthyl-carbinol*  $C_{21}H_{19}O = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus  $\beta$ -Naphthaldehyd und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 44, 447). — Nadeln (aus wenig Benzol). F: 108—109°. Beim Verdunsten der kalten benzolischen Mutterlauge scheiden sich Krystalle mit 0,5 Mol Benzol aus, das bei 78° abgegeben wird. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoff in heißem Eisessig  $\alpha$ -Naphthyl- $\beta$ -naphthyl-methan.

5. *Di- $\beta$ -naphthyl-carbinol*  $C_{21}H_{19}O = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_7$ . B. Durch Einw. von Ameisensäureäthylester auf  $\beta$ -Naphthylmagnesiumjodid (SCHMIDLIN, HUBER, *B.* 43, 2830) oder  $\beta$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 44, 449). — Krystalle (aus Ligroin) mit Krystall-Ligroin, die bei 91° (korr.) schmelzen (SCH., H.). Krystallisiert aus Hexan mit 2 Mol  $C_6H_{14}$  in Krystallen vom Schmelzpunkt 116,5° (korr.) (SCH., H.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Ligroin und Alkohol, schwer in Petroläther (SCH., H.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (SCH., H.; TSCH.). — Liefert mit wasserabspaltenden Mitteln  $\beta,\beta$ -Dinaphthylfluoren (Ergw. Bd. V, S. 364) (SCH., H.). Beim Einleiten von HCl in die warme benzolische Lösung entsteht Di- $\beta$ -naphthyl-chlor-methan (SCH., H.).

2. Oxy-Verbindungen  $C_{22}H_{18}O$ .

1. 3-[ $\alpha$ -Oxy-benzhydryl]-inden  $C_{22}H_{18}O = \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ C_6H_4-CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH \end{matrix}$  B. Aus Indenyl-(3)-magnesiumbromid und Benzophenon in Toluol + Äther auf dem Wasserbad (GIGNARD, COURTOT, *C. r.* 152, 273; C., *A. ch.* [9] 4, 131). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 131—132° (G., C.; C.). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösungen im sichtbaren und ultraviolettten Gebiet: C., *A. ch.* [9] 5, 206. — Liefert bei der Hydrierung in äther. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzhydryl]-hydrinden (C., *A. ch.* [9] 5, 65). Gibt mit siedender alkoholischer Salzsäure oder mit wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbad  $\omega, \omega$ -Diphenyl-benzofulven (G., C., *C. r.* 152, 1495; C., *A. ch.* [9] 4, 133, 215). Liefert mit 1 Mol Brom in Chloroform bei 0° 2,3-Dibrom-1-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-hydrinden und 1,2-Dibrom- $\omega, \omega$ -diphenyl-1,2-dihydro-benzofulven (C., *A. ch.* [9] 5, 89).

2. *p*-Tolyl-anthrlyl-(2)-carbinol  $C_{22}H_{18}O = C_6H_4 \begin{matrix} [CH] \\ | \\ CH \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

Acetat  $C_{24}H_{20}O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} [CH] \\ | \\ CH \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Man reduziert 2-*p*-Tolyl-anthrachinon mit Zinkstaub in 20%igem Ammoniak bei 70—80° und kocht das Reaktionsprodukt mit Eisessig (SCHAARSCHMIDT, IRINEU, *B.* 49, 395). — Krystalle (aus Eisessig). F: 164—165°. Schwer löslich in Alkohol.

3. 1-[9-Oxy-fluorenyl-(9)]-hydrinden  $C_{22}H_{18}O = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CH \cdot C_6H_4 \end{matrix}$ .

2,3-Dibrom-1-[9-methoxy-fluorenyl-(9)]-hydrinden  $C_{22}H_{18}OBr_2 = \begin{matrix} CHBr \cdot CHBr \\ | \\ C_6H_4 \cdot C(O \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_4 \end{matrix}$  B. Aus 3-[9-Methoxy-fluorenyl-(9)]-inden und 1 Mol Brom in Chloroform bei 0° (COURTOT, *A. ch.* [9] 4, 135). — Nadeln. F: 149°.

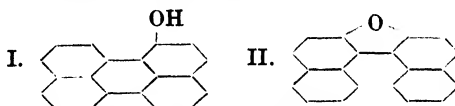
3.  $\varepsilon$ -Oxy- $\alpha, \zeta$ -diphenyl- $\varepsilon$ -benzyl- $\alpha, \gamma$ -hexadien, Dibenzyl- $[\delta$ -phenyl- $\alpha, \gamma$ -butadienyl]-carbinol  $C_{25}H_{24}O = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Bei der Einw. von Benzylmagnesiumbromid auf Cinnamaleissäuremethylester (REYNOLDS, *Am.* 46, 207). — Leicht bewegliche, citronengelbe Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 200°. — Gibt mit Brom in Chloroform  $\gamma, \delta, \varepsilon, \zeta$ -Tetrabrom- $\beta$ -oxy- $\alpha, \zeta$ -diphenyl- $\beta$ -benzyl-hexan.

4.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha, \alpha$ -di-[naphthyl-(1)]-octakosan, Heptakosyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol  $C_{48}H_{70}O = C_{27}H_{55} \cdot C(C_{10}H_7)_2 \cdot OH$  oder  $\alpha$ -Oxy- $\alpha, \alpha$ -di-[naphthyl-(1)]-nonakosan, Octakosyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol  $C_{48}H_{72}O = C_{28}H_{57} \cdot C(C_{10}H_7)_2 \cdot OH$ . Zur Zusammensetzung vgl. die Ausführungen bei Montansäure, Ergw. Bd. II, S. 183. — B. Aus Montansäureäthylester und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther (RYAN, ALGAR, *C.* 1913 II, 2051). — Nadeln (aus Alkohol). F: 57—58°. Löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Petroläther, fast unlöslich in Alkohol und Methanol.

15. Monoxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-28}O$ .

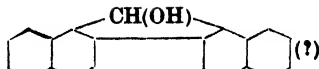
1. 1-Oxy-perylene (Bezeichnung des Perylens s. Ergw. Bd. V, S. 363)  $C_{20}H_{12}O$  (s. Formel I). B. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von  $\beta$ -Dinaphthylenoxyd (s. Formel II) mit  $AlCl_3$  auf 140° (WEITZENBÖCK, SEER, *B.* 46, 1997). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün. Unlöslich in Wasser. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen olivgrün. Löst sich in verd. Alkali mit gelber Farbe und leuchtend grüner Fluorescenz.

1-Methoxy-perylene  $C_{21}H_{14}O = C_{20}H_{11} \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Oxy-perylene und Dimethylsulfat in Natronlauge (WEITZENBÖCK, SEER, *B.* 46, 1998). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 111°.



**2. 9-Oxy-1,2;7,8-dibenzo-fluoren(?)**, „*α,α*-Dinaphthofluorenol“  $C_{21}H_{14}O$ , s. nebenstehende Formel.

Ist wahrscheinlich nicht identisch mit Picylenecarbinol (S. 729), da die Ausgangsprodukte, Picylenketon und „*α,α*-Dinaphthofluorenol“, nach SCHMIDLIN, HUBER (B. 43, 2834) nicht identisch sind. — B. Durch Reduktion von „*α,α*-Dinaphthofluorenol“ mit Zinkstaub in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung auf dem Wasserbad (TSCHITSCHIBABIN, MAGIDSON, Ж. 46, 1395; J. pr. [2] 90, 174). — Nadeln (aus Xylol). F: 246,5°. Unlöslich in Petroläther und Ligroin, sehr wenig löslich in Äther, Benzol und Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.



**3. 3-[9-Oxy-fluorenyl-(9)]-inden**  $C_{23}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(OH) \cdot \begin{matrix} CH:CH \\ CH \cdot C_6H_4 \end{matrix}$  B. Aus

Indenyl-(3)-magnesiumbromid und Fluorenol in Xylol bei 120° (GRIGNARD, COURTOT, C. r. 152, 273; C., A. ch. [9] 4, 133). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 151—152° (G., C.). — Beständig gegen trocknen Chlorwasserstoff (C.). — Bei der Einw. von Ameisensäure entsteht ein rotes, unterhalb 300° nicht schmelzendes Pulver (C.).

**3-[9-Methoxy-fluorenyl-(9)]-inden**  $C_{23}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(O \cdot CH_3) \cdot \begin{matrix} CH:CH \\ CH \cdot C_6H_4 \end{matrix}$  B. Durch

Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf 3-[9-Oxy-fluorenyl-(9)]-inden (GRIGNARD, COURTOT, C. r. 152, 1494; C., A. ch. [9] 4, 134). — Nadeln (aus Methanol). F: 116° (C.). — Liefert mit 1 Mol Brom in Chloroform bei 0° 2,3-Dibrom-1-[9-methoxy-fluorenyl-(9)]-hydrin (C.).

**4. Oxy-Verbindungen  $C_{23}H_{18}O$ .**

**1. 4-Oxy-1-benzhydryl-naphthalin, 4-Benzhydryl-naphthol-(1)**  $C_{23}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ . B. Aus 4-Oxo-1-diphenylmethylen-1,4-dihydro-naphthalin durch Reduktion mit Zinkstaub in siedender Essigsäure (ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI, B. 45, 1437). Aus Benzhydryl und  $\alpha$ -Naphthol in Gegenwart von  $SnCl_4$  oder  $ZnCl_2$  (VLEKKE, Dissertation [Freiburg 1905], S. 46). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol-Ligroin). F: 172° (Z.-M., B.; V.). Löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe (Z.-M., B.).

**2. 1-Oxy-2-benzhydryl-naphthalin, 2-Benzhydryl-naphthol-(1)**  $C_{23}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ .

**1-Acetoxy-2-benzhydryl-naphthalin**  $C_{23}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von 1-Oxo-2-diphenylmethylen-1,2-dihydro-naphthalin mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (PREISSECKER, M. 35, 904). — Blaßgelbe Blättchen (aus verd. Aceton). F: 92—93°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit alkoh. Salzsäure 1-Oxo-2-diphenylmethylen-1,2-dihydro-naphthalin.

**3. 3-Oxy-2-benzhydryl-naphthalin, 3-Benzhydryl-naphthol-(2)**  $C_{23}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ .

**3-Oxy-2-[ $\alpha$ -chlor-benzhydryl]-naphthalin, 3-[ $\alpha$ -Chlor-benzhydryl]-naphthol-(2)**  $C_{23}H_{17}OCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf 3-Oxy-2-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-naphthalin in Benzol (LAMMER, M. 35, 180). — Prismen. F: 121°. Löslich in Äther, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol. Die Lösung in Benzol färbt sich beim Schütteln mit feinverteiltem Silber gelb, an der Luft wird die Lösung dunkelrot.

**3-Acetoxy-2-[ $\alpha$ -chlor-benzhydryl]-naphthalin**  $C_{23}H_{19}O_2Cl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Oxy-2-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-naphthalin und siedendem Acetylchlorid (LAMMER, M. 35, 179). — Prismen (aus Benzol). F: 110—111°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Äther.

**4. Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol**  $C_{23}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(C_{10}H_7) \cdot OH$  (S. 729). Beim Sättigen einer äther. Lösung von Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol mit Chlorwasserstoff bei 0° entsteht Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-chlormethan (SCHLENK, A. 394, 194). Gibt mit wasserfreier Ameisensäure bei Zimmertemperatur ms-Phenyl-chrysofluoren (Ergw. Bd. V, S. 369) (GUYOT, KOVACHE, C. r. 155, 840; Ko., A. ch. [9] 10, 202). Beim Kochen mit Ameisensäure und Natriumformiat entsteht quantitativ Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-methan (Ko.). Liefert mit Acetylchlorid in Benzol Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-chlormethan (GOMBERG, SCHÖNBERG, Am. Soc. 41, 1658).

**Äthyläther**  $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5)_2C(C_{10}H_7) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-chlor-methan in alkoh. Lösung durch Einw. von Natriumäthylat oder Chlorwasserstoff (GOMBERG, SCHOEFFLE, *Am. Soc.* 41, 1659). — Krystalle. F: 132°.

**Bis - [diphenyl -  $\alpha$  - naphthyl - methyl] - peroxyd**  $C_{46}H_{34}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_{10}H_7$ . Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. V, S. 368.



**1-[4-Methoxy-benzyl]-3-benzal-inden, 1-Anisyl-3-benzal-inden**  $C_{24}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH : C \text{---} CH$   
 $\begin{array}{c} | \\ C_6H_4 \cdot \dot{C} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$  B. Durch kurzes Kochen von 1-Anisyl-inden und Benzaldehyd mit methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, MERCK, A. 415, 271). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 89—90°. Schwer löslich in Alkohol und Methanol, sonst leicht löslich. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung. — Liefert bei längerem Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 1-Benzyl-3-anisal-inden.

**6. 1-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-3-benzal-inden**  $C_{23}H_{18}O = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : C \text{---} CH \\ | \\ C_6H_4 \cdot \dot{C} \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH \end{array}$   
 (S. 729). B. Aus 3-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-inden und Benzaldehyd in Gegenwart von Natrium-methylat (COURTOT, A. ch. [9] 4, 199). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 146°. — Beim Sättigen der äther. Lösung mit Chlorwasserstoff entsteht 1-[ $\alpha$ -Chlor-benzyl]-3-benzal-inden.

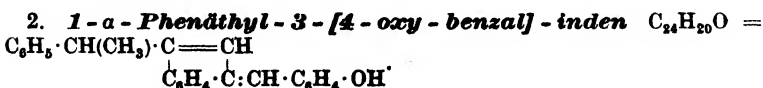
**1-[2,4-Dichlor- $\alpha$ -oxy-benzyl]-3-[2,4-dichlor-benzal]-inden**  $C_{23}H_{14}OCl_4 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH : C \text{---} CH$   
 $\begin{array}{c} | \\ C_6H_4 \cdot \dot{C} \cdot CH(C_6H_3Cl_2) \cdot OH \end{array}$  B. Aus Inden und 2,4-Dichlor-benzaldehyd in siedender methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, BERNTHSEN, A. 415, 278). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 204—205°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Methanol und Äther, leicht in Benzol.



**1-Benzyl-3-[4-methoxy-benzal]-inden, 1-Benzyl-3-anisal-inden**  $C_{24}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \text{---} CH$   
 $\begin{array}{c} | \\ C_6H_4 \cdot \dot{C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$  (S. 730). B. Aus 1-Anisyl-3-benzal-inden durch längeres Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, MERCK, A. 415, 272).

## 5. Oxy-Verbindungen $C_{24}H_{20}O$ .

**1. Phenyl- $p$ -tolyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol**  $C_{24}H_{20}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7) \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid und Phenyl- $p$ -tolyl-keton in Äther (SCHLENK, MEYER, B. 52, 17). — Krystallpulver (aus Ligroin). F: 109—110°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Die mit konz. Schwefelsäure versetzte Eisessig-Lösung ist im durchfallenden Licht dunkelviolet, im auffallenden Licht grün. — Färbt sich beim Erhitzen im Röhrchen violett. Beim Sättigen der äther. Lösung mit Chlorwasserstoff entsteht Phenyl- $p$ -tolyl- $\alpha$ -naphthyl-chlormethan.



**1- $\alpha$ -Phenäthyl-3-[4-methoxy-benzal]-inden, 1- $\alpha$ -Phenäthyl-3-anisal-inden**  
 $C_{25}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C \text{---} CH$   
 $\begin{array}{c} | \\ C_6H_4 \cdot \dot{C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$  Zur Konstitution vgl. WÜST, A. 415, 297. — B. Aus 1- $\alpha$ -Phenäthyl-inden und Anisaldehyd in methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, MERCK, A. 415, 272; vgl. W., A. 415, 297, 318). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121° (TH., M.). Schwer löslich in Alkohol und Methanol, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung. — Wird beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge nicht verändert (W.).



16. Monooxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-30}O$ .1. 9-Oxy-9- $\alpha$ -naphthyl-fluoren,  $\alpha$ -Naphthyl-diphenylen-carbinol

$C_{23}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle C(C_{10}H_7) \cdot OH$  (S. 731). F: 152° (KOVACHE, A. ch. [9] 10, 215). —

Bei längerer Einw. von wasserfreier Ameisensäure bei Zimmertemperatur entsteht ein amorphes Produkt  $C_{23}H_{20}O$ (?) (s. u.). Beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure und wasserfreiem Natriumformiat entsteht 9- $\alpha$ -Naphthyl-fluoren.

Verbindung  $C_{23}H_{20}O$ (?). B. Durch längere Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf 9-Oxy-9- $\alpha$ -naphthyl-fluoren bei Zimmertemperatur (KOVACHE, A. ch. [9] 10, 216). — Gelblich, amorph. Erweicht bei 115–120°. Leicht löslich in Aceton und Benzin, schwer in siedendem Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe unter Rückbildung von 9-Oxy-9- $\alpha$ -naphthyl-fluoren.

2. Oxy-Verbindungen  $C_{25}H_{20}O$ .

1. 4-Oxy-tetraphenylmethan, Triphenyl-[4-oxy-phenyl]-methan, *p*-Triphenylmethyl-phenol  $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 731). B. Aus Triphenyl-carbinol oder Triphenylchloromethan und Phenol in Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure oder Salzsäure (GOMBERG, KAMM, Am. Soc. 39, 2013). Entsteht bisweilen in geringer Menge aus Triphenylchloromethan und Phenolnatrium oder Phenolkalium, neben  $\alpha$ -Phenoxy-triphenylmethan (G., K.).

2. Bis-diphenyl-*carbinol*, 4,4'-Diphenyl-benzhydrol  $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot OH$  (S. 732). B. Beim Erwärmen von Bis-diphenyl-brommethan in Aceton mit Kalilauge (SCHLENK, RENNING, RACKY, B. 44, 1182). — F: 150°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dünner Schicht blau, in dicker Schicht rot.

3. Oxy-Verbindungen  $C_{26}H_{22}O$ .

1.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetraphenyl-äthan, Diphenyl-benzhydryl-carbinol,  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyl-äthylalkohol  $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$  (S. 732). B. Aus Diphenyl-benzoyl-methan und Phenylmagnesiumbromid (ORECHOW, Bl. [4] 25, 188). Aus Diphenyllessigsäurechlorid und Phenylmagnesiumbromid (O.). — Nadeln (aus Benzol). F: 235–236°. Fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht Tetraphenyläthylen.

2.  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\alpha,\beta$ -tetraphenyl-äthan, Phenyl-triphenylmethyl-carbinol,  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Tetraphenyl-äthylalkohol,  $\beta$ -Benzpinakolinalkohol  $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_3C \cdot CH(C_6H_5) \cdot OH$  (S. 732). B. Durch Reduktion von Triphenyl-benzoyl-methan mit Propylmagnesiumjodid in Toluol (GORSKI, Ж. 45, 163; C. 1913 I, 2021). Aus Triphenylmethyl-natrium und Benzaldehyd in absol. Äther (SCHLENK, OCHS, B. 49, 611).

3. 1-Benzyl-2-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-benzol, 2-Benzyl-triphenylcarbinol  $C_{26}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ .

2-[ $\alpha$ -Brom-benzyl]-triphenylcarbinol  $C_{26}H_{21}OBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Bromwasserstoff auf 2-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol in Eisessig unter Kühlung (SIMONIS, REMBERT, B. 48, 208). — Krystalle (aus Benzin). F: 184° (Zers.). — Gibt in Benzin bei Einw. einiger Tropfen konz. Schwefelsäure 9,10-Diphenyl-anthracen.

4. Phenyl-*o*-tolyl-diphenyl-*carbinol*  $C_{26}H_{22}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$ . B. Aus Phenyl-diphenyl-*keton* und *o*-Tolylmagnesiumbromid in absol. Äther + Benzol (SCHLENK, MEYER, B. 52, 19). — Krystalle (aus Benzin). F: 137–138°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, weniger in Äther, schwer in Alkohol und Benzin. Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist kirschrot. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht Phenyl-*o*-tolyl-diphenyl-chlormethan.

4. Oxy-Verbindungen  $C_{27}H_{24}O$ .

1.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetraphenyl-propan,  $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -Tetraphenyl-propylalkohol  $C_{27}H_{24}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Benzophenon und Dibenzyl in Benzol im Sonnenlicht (SERNAGIOTTO, R. A. L. [5] 28 I, 434; G. 50 I, 228). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

2.  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetraphenyl-propan, Phenyl-benzyl-benzhydryl-carbinol  $C_{27}H_{24}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Diphenyl-benzoyl-methan und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (ORECHOW, Bl. [4] 25, 189). — Nadeln (aus Ligroin). F: 135—136°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, löslich in Ligroin.

5.  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\gamma$ -triphenyl- $\beta$ -benzyl-propan, Dibenzyl-benzhydryl-carbinol  $C_{28}H_{26}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Triphenyl-aceton und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (ORECHOW, Bl. [4] 25, 111). Aus Diphenyl-essigsäureäthylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (O.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92—93°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigsäure, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin.

6.  $\gamma$ -Oxy- $\alpha,\beta,\delta$ -triphenyl- $\gamma$ -benzyl-butan,  $\beta,\gamma$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha$ -dibenzyl-propylalkohol  $C_{29}H_{28}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\gamma$ -Oxo- $\alpha,\beta,\delta$ -triphenyl-butan oder  $\alpha$ -Phenyl-hydrozimtsäuremethylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (ORECHOW, Bl. [4] 25, 114). — Nadeln (aus Ligroin). F: 122—123°.

## 17. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O$ .

1. 9-[ $\alpha$ -Oxy-benzhydryl]-fluoren, Diphenyl-fluorenyl-(9)-carbinol  $C_{26}H_{20}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Fluorenyl-(9)-magnesiumbromid und Benzophenon in Benzol bei 80°, neben  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -diphenylen-äthylen (GRIGNARD, COURTOT, C. r. 152, 1494; C., A. ch. [9] 4, 163, 221). — Nadeln (aus Benzol). F: 216—217° (unkorr.). — Geht beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure in  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -diphenylen-äthylen über.

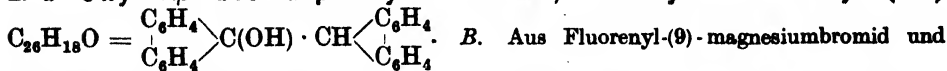
2.  $\gamma$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetraphenyl- $\alpha$ -propylen,  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetraphenyl-allyl-alkohol  $C_{27}H_{22}O = (C_6H_5)_2C : CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$  (S. 734). B. Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf stabiles  $\omega$ -[ $\alpha$ -Äthoxy-benzal]-acetophenon in viel Äther (REYNOLDS, Am. 44, 330). — F: 139°.

3.  $\varepsilon$ -Oxy- $\alpha,\gamma,\varepsilon,\varepsilon$ -tetraphenyl- $\alpha$ -amylen  $C_{29}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzal-butyrophenon und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid (REYNOLDS, Am. 46, 203). Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzal-buttersäuremethylester (DAVIS, Am. Soc. 41, 1139). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (R.), 138—139° (D.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, weniger löslich in Äther und Alkohol (R.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben (D.). — Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton entstehen Benzoesäure und das Lacton der  $\gamma$ -Oxy- $\alpha,\gamma,\gamma$ -triphenyl-buttersäure (Syst. No. 2471) (R.).

4.  $\varepsilon$ -Oxy- $\delta$ -methyl- $\alpha,\gamma,\varepsilon,\varepsilon$ -tetraphenyl- $\alpha$ -amylen  $C_{30}H_{28}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzal-butyrophenon vom Schmelzpunkt 112° (REIMER, REYNOLDS, Am. 48, 213). — Prismen (aus Methanol). Erweicht bei 132° und schmilzt bei 150°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer in Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Benzoesäure und das Lacton der  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\alpha,\gamma,\gamma$ -triphenyl-buttersäure.

## 18. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O$ .

1. Tris-phenylacetylenyl-carbinol  $C_{25}H_{16}O = (C_6H_5 \cdot C : C)_3C \cdot OH$ . B. Aus Phenylacetylenylmagnesiumbromid und Kohlensäurediäthylester (JOZITSCH, SES-LAWIN, ZK. 42, 1491). — F: 130°.

2.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -bis-diphenylen-äthan, 9-Oxy-difluorenyl-(9.9')

Fluorenon bei 100° (GRIGNARD, COURTOT, *C. r.* 152, 1493; *C., A. ch.* [9] 4, 164, 222). — Schwach rosafarbene Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 195—196° (unkorr.). — Liefert bei der Einw. von trockenem Chlorwasserstoff in Eisessig-Lösung bei 0° 9-Chlor-difluorenyl-(9.9'), bei Siedetemperatur  $\alpha,\beta$ -Bis-diphenylen-äthylen.

9-Äthoxy-difluorenyl-(9.9')  $C_{28}H_{22}O = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagup \\ C_6H_4 \\ \diagdown \end{array} C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C_6H_4 \\ \diagup \end{array}$  B. Aus 9-Oxy-difluorenyl-(9.9') und siedender alkoholischer Salzsäure (GRIGNARD, COURTOT, *C. r.* 152, 1493; *C., A. ch.* [9] 4, 165). Beim Kochen von 9-Chlor-difluorenyl-(9.9') mit Alkohol (G., C.; C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169° (Quecksilberbad), 174° (zugeschmolzene Capillare, unkor.).

3. [4-Oxy-phenyl]-di- $\alpha$ -naphthyl-methan  $C_{27}H_{20}O = (C_{10}H_7)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Ist im *Hptw.* (S. 728) als Phenyl-[di- $\alpha$ -naphthyl-methyl]-äther beschrieben worden; zur Konstitution vgl. MAGIDSON, *Ж.* 47, 1304; *C.* 1916 II, 129. — B. Durch vorsichtiges Erhitzen von Phenol mit Di- $\alpha$ -naphthyl-brommethan (M.). Beim Kochen von Di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol mit Phenol in Eisessig (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* 42, 2390) oder in Chlorwasserstoff enthaltendem Eisessig (M.). Durch Diazotieren und Verkochen von [4-Amino-phenyl]-di- $\alpha$ -naphthyl-methan in schwefelsaurer Lösung (M.). — Krystalle (aus Benzol). F: 213—215° (M.), 217—219° (korr.) (SCH., M.). Leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, unlöslich in Ligroin, Petroläther und Wasser (M.; SCH., M.). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. Unlöslich in wäbr. Kalilauge (M.). — Wird durch alkoh. Kalilauge in die Kaliumverbindung übergeführt (M.). —  $KO \cdot C_{27}H_{19}$ . Blättchen. F: 245—255° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (M.).

[4-Methoxy-phenyl]-di- $\alpha$ -naphthyl-methan  $C_{28}H_{22}O = (C_{10}H_7)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus [4-Oxy-phenyl]-di- $\alpha$ -naphthyl-methan und Dimethylsulfat in siedender alkoholischer Kalilauge (MAGIDSON, *Ж.* 47, 1306; *C.* 1916 II, 129). — Krystallpulver (aus Essigester). F: 187—190°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Äther, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

4. Oxy-Verbindungen  $C_{28}H_{22}O$ .

1.  $\alpha,\alpha,\beta$ -Triphenyl- $\delta$ -[4-oxy-phenyl]- $\alpha,\gamma$ -butadien  $C_{28}H_{22}O = (C_6H_5)_2C : C(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

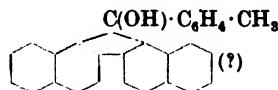
$\alpha,\alpha,\beta$ -Triphenyl- $\delta$ -[4-methoxy-phenyl]- $\alpha,\gamma$ -butadien  $C_{28}H_{22}O = (C_6H_5)_2C : C(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus  $\omega$ -[4-Methoxy-benzal]-acetophenon und Diphenylketen-Chinolin (STAUDINGER, ENDLE, *A.* 401, 278). Durch Erhitzen von  $\alpha',\beta,\beta$ -Triphenyl- $\gamma$ -[4-methoxy-phenyl]- $\beta,\gamma$ -dihydro- $\alpha$ -pyron über den Schmelzpunkt (ST., E., *A.* 401, 287). — Gelbliche Prismen (aus Aceton). F: 130—131°.

2. *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol  $C_{28}H_{22}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_{10}H_7)_2 \cdot OH$ . B. Durch 3-tägiges Kochen von  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid mit *p*-Tolylsäuremethylester in Äther (SCHLENK, MEYER, *B.* 52, 20). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbliche Krystalle. F: 140—146°. — Gibt beim Erhitzen auf 150° unter Luftabschluß  $\omega,\omega$ -Di- $\alpha$ -naphthyl-*p*-chindimethan (Ergw. Bd. V, S. 383) (SCH., M., *B.* 52, 15). Beim Umkrystallisieren aus Propylalkohol oder aus Eisessig oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolhaltige ätherische Lösung entsteht 9-Oxy-9-*p*-tolyl-1.2; 7.8-dibenzo-fluoren(?). Färbt konz. Schwefelsäure violett.

19. Monooxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-36}O$ .1. 9-Oxy-9-*p*-tolyl-1.2; 7.8-dibenzo-fluoren(?),

„*p*-Tolyl- $\alpha,\alpha$ -dinaphthofluorenenol“  $C_{28}H_{20}O$ ,

s. nebenstehende Formel. B. Aus *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol oder aus Eisessig oder beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die benzolhaltige ätherische Lösung (SCHLENK, MEYER, *B.* 52, 21). — Nadeln. F: 162,5—163°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.



2. Oxy-Verbindungen  $C_{29}H_{22}O$ .

1. **Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-diphenyl-*carbinol***  $C_{29}H_{22}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7) \cdot OH$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthyl-diphenyl-keton und Phenylmagnesiumjodid in Äther (SCHMIDLIN, GARCIA-BANÚS, *B.* 45, 3184). Aus  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid und Phenylidiphenylketon in Äther (SCHLENK, *A.* 394, 196). — Krystalle (aus Benzol). F: 164—165° (korr.) (SCHM., G.-B.). Prismen mit  $\frac{1}{2}$  Mol Äther (aus Äther). F: 115—116° (korr.) (unter Abgabe von Äther) (SCHM., G.-B.). Fast unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in kaltem Äther, ziemlich leicht in Benzol (SCHM., G.-B.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett, in dicker Schicht fast schwarz (SCHM., G.-B.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: SCHM., G.-B., *B.* 45, 3178. — Gibt mit Chlorwasserstoff in äther. Lösung (SCHL.) oder in benzolischer Lösung (SCHM., G.-B.) Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-diphenyl-chlor-methan.

**Bis-[phenyl- $\alpha$ -naphthyl-diphenyl-methyl]-peroxyd**  $C_{58}H_{42}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(C_{10}H_7) \cdot O \cdot O \cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Luftoxydation von Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-diphenyl-methyl in Benzol-Lösung (SCHMIDLIN, GARCIA-BANÚS, *B.* 45, 3187). — Farbloses Krystallpulver. F: 158° (korr.) (Braunfärbung). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther. — Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus heißem Benzol oder Chloroform.

2. **1-Benzhydryl-3-[4-oxy-benzal]-inden,  $\omega$ -[4-Oxy-phenyl]-1-benzhydryl-benzofulven**  $C_{29}H_{22}O = \begin{array}{c} (C_6H_5)_2CH \cdot C \equiv CH \\ C_6H_4 \cdot \dot{C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array}$

**1-Benzhydryl-3-[4-methoxy-benzal]-inden, 1-Benzhydryl-3-anisal-inden,  $\omega$ -[4-Methoxy-phenyl]-1-benzhydryl-benzofulven**  $C_{30}H_{24}O = \begin{array}{c} (C_6H_5)_2CH \cdot C \equiv CH \\ C_6H_4 \cdot \dot{C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$

Zur Konstitution vgl. WÜEST, *A.* 415, 294. — *B.* Aus 1-Benzhydryl-inden und Anisaldehyd durch Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (THIELE, MERCK, *A.* 415, 272) oder durch kurzes Aufkochen (W., *A.* 415, 317). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 147° (TH., M.), 146—147° (W.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung (TH., M.). Konzentrierte Schwefelsäure färbt zuerst blau, dann gelb (W.). — Liefert beim Kochen mit Alkali in Alkohol oder Pyridin  $\omega$ - $\omega$ -Diphenyl-1-anisyl-benzofulven (W.).

3. **1-[4-Oxy-benzyl]-3-diphenylmethylen-inden,  $\omega$ - $\omega$ -Diphenyl-1-[4-oxy-benzyl]-benzofulven**  $C_{29}H_{22}O = \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C : C \equiv CH \\ C_6H_4 \cdot \dot{C} : CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array}$

**1-[4-Methoxy-benzyl]-3-diphenylmethylen-inden, 1-Anisyl-3-diphenylmethylen-inden,  $\omega$ - $\omega$ -Diphenyl-1-anisyl-benzofulven**  $C_{30}H_{24}O = \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C : C \equiv CH \\ C_6H_4 \cdot \dot{C} : CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$

*B.* Aus  $\omega$ -[4-Methoxy-phenyl]-1-benzhydryl-benzofulven beim Kochen mit Alkali in Alkohol oder Pyridin (WÜEST, *A.* 415, 317). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°. Wird in Lösung von konz. Schwefelsäure erst violett und dann gelb gefärbt.

20. Monooxy-Verbindung  $C_nH_{2n-38}O$ .

**$\beta$ -Oxy- $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -pentaphenyl-äthan, Pentaphenyläthylalkohol**  $C_{32}H_{26}O = (C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . *B.* Durch längeres Kochen von Triphenyl-benzoyl-methan mit überschüssigem Phenylmagnesiumjodid in Äther (SCHMIDLIN, WOHL, *B.* 43, 1147). — Prismen (aus Benzol). F: 179° (korr.). Unlöslich in kaltem Petroläther, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in heißem Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine braune Färbung. — Spaltet beim Erhitzen im Vakuum Triphenylmethan ab. Gibt mit hochkonzentrierter Bromwasserstoffsäure eine bei 100° (Zers.) schmelzende bromhaltige Verbindung. Liefert bei der Einw. von  $PCl_5$ ,  $HCl$  oder Acetylchlorid in siedendem Benzol eine Verbindung  $C_{33}H_{24}O$  vom Schmelzpunkt 188° und mit konz. Schwefelsäure eine Verbindung  $C_{33}H_{24}O$  vom Schmelzpunkt 238° (beide Verbindungen s. bei Triphenyl-benzoyl-methan, Syst. No. 661).

21. Monooxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-40}O$ .1. Oxy-Verbindungen  $C_{31}H_{42}O$ .

1. *Tri- $\alpha$ -naphthyl-carbinol*  $C_{31}H_{42}O = (C_{10}H_7)_3C \cdot OH$  (S. 737). Ist identisch mit der von SCHMIDLIN, MASSINI (B. 43, 2398) als labile Form des Tri- $\alpha$ -naphthyl-carbinols bezeichneten Verbindung. — Die von SCHMIDLIN, MASSINI als stabile Form des Tri- $\alpha$ -naphthyl-carbinols aufgefaßte Verbindung ist von TSCHITSCHIBABIN (Ж. 43, 1028; J. pr. [2] 84, 766; B. 46, 2555) als 9-Oxy-9- $\alpha$ -naphthyl-1,2; 7,8-dibenzo-fluoren (S. 369) erkannt worden. — B. Die Verbindung mit Krystalläther entsteht durch Einw. von  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid auf Di- $\alpha$ -naphthyl-keton in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser und Säure in  $CO_2$ -Atmosphäre (TSCH., Ж. 43, 1031; J. pr. [2] 84, 769). Die lösungsmittelfreie Verbindung entsteht durch Erhitzen der äther- oder benzolhaltigen Verbindung oder durch Auflösen der ätherhaltigen Verbindung in Essigester und Fällen mit Petroläther (TSCH.). — F: 160–180° (Zers.) (TSCH., B. 46, 2556). — Die benzolhaltige Verbindung liefert bei der Oxydation durch Sauerstoff oder  $KMnO_4$  9-Oxy-9- $\alpha$ -naphthyl-1,2; 7,8-dibenzo-fluoren (TSCH.). Liefert mit Bromwasserstoff in Eisessig Tri- $\alpha$ -naphthyl-brommethan, mit Jodwasserstoff in Eisessig oder mit Jod in Benzol Tri- $\alpha$ -naphthyl-jodmethan (TSCH.). — Verbindung mit Krystalläther. Zur Zusammensetzung vgl. TSCH., Ж. 43, 1033; J. pr. [2] 84, 771. B. Entsteht aus der lösungsmittelfreien Verbindung durch Auflösen in wenig Amylacetat und Fällen mit viel Äther (TSCH., B. 46, 2556). F: 102–103°. Wird durch Luftsauerstoff leichter oxydiert als die benzolhaltige Verbindung. — Verbindung mit Krystallbenzol. Zur Zusammensetzung vgl. TSCH. B. Entsteht aus der lösungsmittelfreien Verbindung beim Umkrystallisieren aus Benzol (TSCH.).

2. *1-Oxy-2-[di- $\alpha$ -naphthyl-methyl]-naphthalin*  $C_{31}H_{42}O = (C_{10}H_7)_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ .

1-Acetoxy-2-[di- $\alpha$ -naphthyl-methyl]-naphthalin  $C_{33}H_{44}O_2 = (C_{10}H_7)_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Behandlung von 1-Oxo-2-[di- $\alpha$ -naphthyl-methylen]-1,2-dihydro-naphthalin mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (PREISSECKER, M. 35, 907). — Bläßgelbe Krystalle (aus verd. Aceton). F: 103–105° (Zers.). Löslich in Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzin. — Liefert mit alkoh. Salzsäure 1-Oxo-2-[di- $\alpha$ -naphthyl-methylen]-1,2-dihydro-naphthalin.

3. *3-Oxy-2-[di- $\alpha$ -naphthyl-methyl]-naphthalin*  $C_{31}H_{42}O = (C_{10}H_7)_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ .

3-Oxy-2-[di- $\alpha$ -naphthyl-chlormethyl]-naphthalin, Di-[naphthyl-(1)]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-chlormethan  $C_{31}H_{42}OCl = (C_{10}H_7)_2CCl \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . B. Aus Di-[naphthyl-(1)]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol durch Kochen mit  $POCl_3$  in Acetylchlorid (LAMMER, M. 35, 186). — Prismen (aus Benzol). F: 270–272°. Löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Konz. Schwefelsäure färbt kirschrot, auf Zusatz von Salpetersäure dunkelbraun. — Regeneriert beim Kochen mit Wasser leicht das Carbinol. Gibt mit fein verteiltem Silber in Benzol eine gelbe Färbung.

4. *Tri- $\beta$ -naphthyl-carbinol*  $C_{31}H_{42}O = (C_{10}H_7)_3C \cdot OH$ . B. Durch Einw. von  $\beta$ -Naphthylmagnesiumbromid auf Di- $\beta$ -naphthyl-keton in Äther (TSCHITSCHIBABIN, KOEJAGIN, Ж. 45, 772; J. pr. [2] 88, 510). — Krystalle (aus Benzol). F: 204°. Leicht löslich in Benzol, Essigester und Pyridin, ziemlich schwer in Äther und Eisessig, sehr wenig löslich in Ligroin, Petroläther und Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Absorptionsspektrum der Lösungen in Schwefelsäure: TSCH., K. — Wird durch Luftsauerstoff nicht oxydiert. Wird durch Jodwasserstoff in Eisessig zu Tri- $\beta$ -naphthyl-methan reduziert. Liefert mit Chlorwasserstoff in Eisessig oder Essigester Tri- $\beta$ -naphthyl-chlormethan.

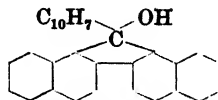
2. 10-Oxy-9.9.10-triphenyl-9.10-dihydro-anthracen  $C_{33}H_{24}O =$ 

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown \end{array} C_6H_4$  (S. 738). Löst sich in konz. Schwefelsäure und konz. Ameisensäure mit roter Farbe (KOVACHE, A. ch. [9] 10, 226). — Beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure entsteht 9.9.10-Triphenyl-9.10-dihydro-anthracen (GUYOT, Ko., C. r. 154, 122; Ko.).

3.  *$\gamma$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -pentaphenyl- $\alpha$ -propylen, Pentaphenylallylalkohol (?)*  $C_{33}H_{24}O = (C_6H_5)_2C : C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$  (?). B. Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phenylmalonsäurediäthylester (DILTHEY, Last, J. pr. [2] 94, 52). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 153° (korr.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe.

22. Monooxy-Verbindung  $C_nH_{2n-42}O$ .

9-Oxy-9- $\alpha$ -naphthyl-1,2;7,8-dibenzo-fluoren, „ $\alpha$ -Naphthyl- $\alpha\alpha$ -dinaphthofluoreno!“  $C_{31}H_{20}O$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 43, 1623; *J. pr.* [2] 84, 760. — Ist nach TSCH. (*Ж.* 43, 1028, 1036; *J. pr.* [2] 84, 766, 774; *B.* 40, 2555) mit der von SCHMIDLIN, MASSINI (*B.* 42, 2398) als stabile Form des Tri- $\alpha$ -naphthyl-carbinols (*S.* 737) aufgefaßten Verbindung identisch. — *B.* Durch Oxydation von Tri- $\alpha$ -naphthyl-carbinol in Benzol mit Luftsauerstoff oder besser mit  $KMnO_4$  (TSCH.). — Prismen (aus Eisessig). *F.*: 165° (TSCH.), 168—169° (korr.) (SCHM., *M.*). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter, beim Erwärmen mit intensiv blauer Farbe (TSCH.). — Liefert mit Bromwasserstoff in Eisessig 9-Brom-9- $\alpha$ -naphthyl-1,2; 7,8-dibenzo-fluoren (TSCH.). Liefert mit Jodwasserstoff in siedendem Eisessig 9- $\alpha$ -Naphthyl-1,2; 7,8-dibenzo-fluoren (TSCH.). Entwickelt mit  $CH_3 \cdot MgI$  in Pyridin bei 85° 1 Mol Methan (ZEREWITINOW, *B.* 45, 2388).

23. Monooxy-Verbindung  $C_nH_{2n-44}O$ .

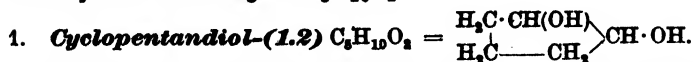
$\alpha$ -Naphthyl-bis-diphenyl-carbinol  $C_{35}H_{26}O = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Einw. von  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid auf Bis-diphenyl-keton in Äther (SCHLENK, BORNHARDT, *B.* 40, 1482). — Prismen (aus Xylol). *F.*: ca. 228°. Schwer löslich in Aceton und hochsiedendem Ligroin, ziemlich schwer in siedendem Eisessig. Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von konz. Schwefelsäure blauviolett. — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid und Benzol  $\alpha$ -Naphthyl-bis-diphenyl-chlormethan.

24. Monooxy-Verbindung  $C_nH_{2n-46}O$ .

Tris-diphenyl-carbinol  $C_{37}H_{28}O = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$  (*S.* 738). *B.* Durch Einw. von Diphenylmagnesiumbromid auf Bis-diphenyl-keton in Äther (SCHMIDLIN, *B.* 45, 3172; vgl. a. SCHLENK, *B.* 46, 1475). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 212° (korr.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: SCHM., *B.* 45, 3176. — Wird durch Einw. von Alkohol auf die Lösung in konz. Schwefelsäure zu Tris-diphenyl-methan reduziert (SCHM., GARCIA-BANDS, *B.* 45, 3189).

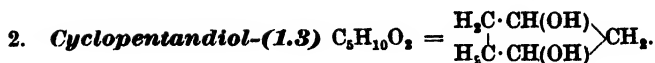
Bis-[tris-diphenyl-methyl]-peroxyd  $C_{74}H_{54}O_2 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$  (*S.* 738). *F.*: 213° (korr.) (SCHMIDLIN, *B.* 45, 3178).

## B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n}O_2$ .1. Dioxy-Verbindungen  $C_5H_{10}O_2$ .

a) Höhererschmelzende Form (*S.* 739). *B.* Aus 1,2-Dibrom-cyclopentan durch Kochen mit  $K_2CO_3$ -Lösung (MEISER, *B.* 32, 2050; GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] 13, 536) oder durch Umsetzung mit Silberacetat und Verseifung des entstandenen Acetats (G., T., *C. r.* 154, 1625; *Bl.* [4] 13, 536). Durch Erhitzen von 1,2-Oxido-cyclopentan (Syst. No. 2363) mit Wasser auf 125° (G., T., *C. r.* 154, 1625; *Bl.* [4] 13, 538). — *F.*: 46—48°;  $Kp_{20}$ : 130° (G., T.). — Das Bis-phenylurethan schmilzt bei 211—212° (M.; G., T.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Oxydation von Cyclopentan mit  $KMnO_4$ -Lösung (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* 154, 1626; *Bl.* [4] 13, 539). — *F.*: 10°.  $Kp_{20}$ : 130°. — Das Bis-phenylurethan schmilzt bei 195°.



1.3-Bis-phenylsulfon-cyclopentan  $C_{17}H_{18}O_4S_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \\ | \\ H_2C \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \end{matrix} > CH_2$ . B. Durch Oxydation des Additionsprodukts aus Thiophenol und Cyclopentadien mit Kaliumpermanganat (POSNER, B. 38, 656). — Nadeln. F: 232—233°. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig, Äther und heißem Alkohol.

3. 1.1-Bis-oxymethyl-cyclopropan  $C_5H_{10}O_2 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > C(CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Beim Kochen des Diacetats (s. u.) mit  $K_2CO_3$ -Lösung (ZELINSKY, KRAWETZ, JK. 44, 1875; B. 46, 165). —  $Kp_{16}$ : 126—127°;  $D_4^{20}$ : 1,0794;  $D_4^{25}$ : 1,1115;  $n_D^{20}$ : 1,4705 (Z., K.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 714,2 kcal/Mol (SUBOW, JK. 45, 245; C. 1913 I, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, Am. Soc. 42, 1097). — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) (Z., K.).

Diacetat  $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus dem Diacetat des Pentaerythritdibromhydrins durch Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Alkohol (ZELINSKY, KRAWETZ, JK. 44, 1875; B. 46, 164). —  $Kp_{15}$ : 115°.

4. *Dioxy-Verbindung*  $C_5H_{10}O_2 = C_5H_8(OH)_2$ , von unbekannter Konstitution (S. 739). Zur Konstitution des Ausgangsmaterials („Vinyltrimethylen“) vgl. die Ausführungen in Ergw. Bd.V, S. 30.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_6H_{12}O_2$ .



1.2-Diäthoxy-cyclohexan, Hexahydrobrenzcatechin-diäthyläther  $C_{10}H_{20}O_2 = C_6H_{10}(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Einw. von Wasserstoff auf Brenzcatechindiäthyläther in Gegenwart von NiO bei 230° und 100 Atm. Druck (IPATJEW, LUGOWOJ, JK. 46, 474; C. 1914 II, 1267). — Existiert anscheinend in zwei stereoisomeren Formen. Wurde in 2 Fraktionen ( $Kp$ : 180—190° und  $Kp$ : 190—200°;  $D^{20}$ : 0,8997) erhalten.

2. *Cyclohexandiol* - (1.3), *Hexahydroresorcin*  $C_6H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C < CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CH \cdot OH$  (vgl. S. 740). B. Durch Reduktion von Cyclohexandion-(1.3) mit Natrium und Alkohol (ZELINSKY, TSCHERWJAKOW, vgl. USPENSKI, JK. 47, 749; C. 1916 I, 935). —  $Kp_{11}$ : 138—141°. — Gibt ein bei 127—128° (11 mm) siedendes Acetylderivat.

### 3. Derivate des Cyclohexandiols-(1.2) oder des Cyclohexandiols-(1.3).

1-Äthyläther des 3 (oder 2)-Jod-cyclohexandiols-(1.2 oder 1.3)  $C_8H_{16}O_2I = C_6H_8I(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Äthyläther des Cyclohexen-(1)-ols-(3) durch Einw. von Jod, gelbem Quecksilberoxyd und Wasser in Äther (BRUNEL, C. r. 150, 986). — Gelbliches Öl. — Gibt mit festem Kali in Äther 3-Äthoxy-1.2-oxido-cyclohexan.

Diäthyläther des 3 (oder 2)-Jod-cyclohexandiols-(1.2 oder 1.3)  $C_{10}H_{18}O_2I = C_6H_8I(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus dem Äthyläther des Cyclohexen-(1)-ols-(3) durch Einw. von Jod und gelbem Quecksilberoxyd in Alkohol (BRUNEL, C. r. 150, 986). — Gelbes Öl.

4. *Cyclohexandiol* - (1.4), *Hexahydro-hydrochinton*, *Chinit*  $C_6H_{12}O_2 = HO \cdot HC < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CH \cdot OH$  (S. 741). Zur Darstellung von cis- und trans-Chinit nach BAEYER (A. 278, 92) vgl. USPENSKI, TURIN, JK. 51, 270; C. 1923 III, 754. — Chinit gibt beim Erhitzen mit Wasserstoff auf 350° in Gegenwart von  $Al_2O_3$  unter 40 Atm. Wasserstoffdruck ein Dihydrobenzol und wenig Tetrahydrophenol (IPATJEW, B. 43, 3384).

5. 1.1-Bis-oxymethyl-cyclobutan  $C_6H_{12}O_2 = H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C(CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Durch Reduktion von Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester mit Natrium und Alkohol, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 130—140° (ZELINSKY, UJEDINOW, JK. 45, 842; B. 46, 1093). — Gelbliches, dickes Öl von pfefferminzartigem Geruch.  $Kp_{20}$ : 145—147°.  $D_4^{20}$ : 1,0484.  $n_D^{20}$ : 1,4758.



3. Dioxy-Verbindungen  $C_7H_{14}O_2$ .

1. *Cycloheptandiol-(1.2)*  $C_7H_{14}O_2 = H_2C \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \end{array}$  B. Aus Cyclohepten durch Oxydation mit  $KMnO_4$  (ROSANOW, *Ж.* 48, 318; *C.* 1924 I, 2425). — Krystalle (aus Chloroform). F: 135—137°.

2. *1-Methyl-cyclohexandiol-(3.5)*  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{array} CH_3$ .

a) Niedrigerschmelzende Form. B. Neben 1-Methyl-cyclohexanol-(3) und geringen Mengen der höherschmelzenden Form bei der Reduktion von 1-Methyl-cyclohexandion-(3.5) mit Natrium und Alkohol (CROSSLEY, RENOUP, *Soc.* 107, 605). — Nadeln (aus Essigester). F: 75°. Leicht löslich in kaltem Wasser oder Alkohol und in warmem Chloroform, Essigester oder Aceton.

b) Höherschmelzende Form. B. s. o. — Nadeln (aus Essigester). F: 143,5° (C., R., *Soc.* 107, 606). In Äther schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form.

4. Dioxy-Verbindungen  $C_8H_{16}O_2$ .

1. *1.1-Dimethyl-cyclohexandiol-(3.5)*  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2C \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{array} CH_3$ . B. Durch Reduktion von 1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5) mit Natrium und Alkohol (ZELINSKY, USPENSKI, *Ж.* 45, 832; B. 46, 1466; CROSSLEY, RENOUP, *Soc.* 107, 604). — Stß schmeckende Nadeln (aus Benzol + Aceton) oder Tafeln (aus Aceton). F: 145—146° (Z., U.), 147° (C., R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther (Z., U.).

2. *1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.2)*  $C_8H_{16}O_2 = H_2C \begin{array}{c} CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \\ CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \end{array} CH_3$ .

a) *Höherschmelzendes 1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.2)*  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_{10}(OH)_2$ . B. Durch Erhitzen von 1.2-Oxido-1.2-dimethyl-cyclohexan (Syst. No. 2363) mit Wasser (PRILESCHAJEW, *Ж.* 42, 1411; *C.* 1911 I, 1281). — Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 92—92,5°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Monooacetat  $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_{10}(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus dem höherschmelzenden 1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.2) und Essigsäureanhydrid (PRILESCHAJEW, *Ж.* 42, 1412; *C.* 1911 I, 1281). —  $Kp_{25}$ : 128—129°.  $D_4^{20}$ : 1,0680;  $D_4^{25}$ : 1,0545.  $n_D^{20}$ : 1,4689.

b) *Niedrigerschmelzendes 1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.2)*  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_{10}(OH)_2$ . B. Bei der Oxydation von 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1) mit verd.  $KMnO_4$ -Lösung (WALLACH, A. 396, 280). — F: 38—39°.

3. *1.3-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.6)*  $C_8H_{16}O_2 = H_2C \begin{array}{c} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{array} C(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Oxydation von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3) mit 1—3%iger  $KMnO_4$ -Lösung bei 0° (WALLACH, A. 395, 83; 396, 272, 277). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89° (W., A. 395, 83), 98—99° (W., A. 396, 272, 277). — Geht beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) über.

4. *1.4-Dimethyl-cyclohexandiol-(1.2)*  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus 1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1) durch Oxydation mit 1%iger  $KMnO_4$ -Lösung bei 0° (WALLACH, A. 396, 267) oder durch Einw. von Brom in Eisessig, Umsetzung des Dibromids mit Silberacetat und Verseifung der entstandenen Diacetylverbindung (W.). — Krystalle (aus Wasser). F: 77°. — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) über.

5. *1-[a-Oxy-isopropyl]-cyclopentanol-(1), Dimethyl-[1-oxy-cyclopentyl]-carbinol*  $C_8H_{16}O_2 = H_2C \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus Cyclopentanol-(1)-carbon-säure-(1)-methylester und Methylmagnesiumjodid (MEERWEIN, UNKEL, A. 376, 157). Entsteht anscheinend bei der Oxydation von Isopropylidencyclopentan mit verd.  $KMnO_4$ -Lösung (WALLACH, A. 353, 308; vgl. M., U., A. 376, 158). Krystalle (aus Ligroin). Der Geruch erinnert etwas an Campher. F: 62°;  $Kp_{25}$ : 105—110°; sehr leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin; mit Wasserdampf flüchtig (M., U.). — Gibt bei der Destillation mit wäßr. Oxalsäure-Lösung 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (M., U.).

5. Dioxy-Verbindungen  $C_9H_{18}O_2$ .

1. **1-Propyl-cyclohexandiol-(3.4)**  $C_9H_{18}O_2 =$   
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot OH.$

3-Methyläther, 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-cyclohexan, Oktahydroeugenol  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Eugenol und Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (MADINAVEITIA, BLANES, *An. Españ.* 10 [1912], 388). Neben 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol bei der Einw. von Wasserstoff auf Eugenol bei Gegenwart von Nickel bei 150° und 15 Atm. Druck (BROCHET, BAUER, *Bl.* [4] 17, 54). — Öl. Kp.: 230° (Br., Bau.); Kp.<sub>12</sub>: 125° (M., Bl.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 272° (Br., Bau.)

2. **1-[α-Oxy-propyl]-cyclohexanol-(1), Äthyl-[1-oxy-cyclohexyl]-carbinol**  $C_9H_{18}O_2 = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Neben Diäthyl-[1-oxy-cyclohexyl]-carbinol aus Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-methylester und Äthylmagnesiumbromid (MEERWEIN, A. 419, 166). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61–63°. — Liefert bei der Einw. von Oxalsäure-Lösung oder konz. Schwefelsäure Propionylcyclohexan.

3. **1-Isopropyl-cyclohexandiol-(3.5)**  $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} > CH_2$ . B. Aus 1-Isopropyl-cyclohexandion-(3.5) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 110° (CROSSLEY, RENOUR, *Soc.* 107, 607). — Nadeln (aus Essigester). F: 124°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, warmem Wasser, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester.

4. **1-[α-Oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1), Dimethyl-[1-oxy-cyclohexyl]-carbinol**  $C_9H_{18}O_2 = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 743). B. Zur Bildung nach TARBOURIECH (*C. r.* 149, 605) vgl. MEERWEIN, A. 396, 233. — (Liefert bei der Einw. von Säuren . . . (T., *C. r.* 149, 862); 150, 1606); außerdem entsteht 1.1-Dimethyl-cycloheptanon-(2) (T., *C. r.* 156, 75; M., A. 396, 204, 234).

5. **1-Methyl-3-[α-oxy-äthyl]-cyclohexanol-(3)**  $C_9H_{18}O_2 =$   
 $H_2C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus linksdrehendem 1-Methyl-3-äthyliden-cyclohexan durch Oxydation mit kalter 1%iger  $KMnO_4$ -Lösung (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, A. 379, 145; *Soc.* 99, 128). — Nadeln (aus Wasser oder Petroläther). F: 68°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure anscheinend 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexen-(2).

6. **1-Methyl-4-äthyl-cyclohexandiol-(3.4)**  $C_9H_{18}O_2 =$   
 $CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Oxydation von 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexen-(3) mit verd.  $KMnO_4$ -Lösung (WALLACH, A. 396, 282). — F: 76–77°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexanon-(3) (WALLACH, A. 397, 206).

7. **1-Methyl-4-[α-oxy-äthyl]-cyclohexanol-(1)**  $C_9H_{18}O_2 =$   
 $CH_3 \cdot (HO)C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Methyl-4-[α-oxy-äthyl]-cyclohexen-(1) beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, C. 1915 II, 824; A. 414, 206). — F: 94–95°.

8. **1.1.2-Trimethyl-cyclohexandiol-(3.5)**  $C_9H_{18}O_2 =$   
 $(CH_3)_2C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH(OH) \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} > CH_2$ . B. Durch Reduktion von 1.1.2-Trimethyl-cyclohexandion-(3.5) mit Natrium und Alkohol (CROSSLEY, RENOUR, *Soc.* 107, 607; USPENSKI, *Ж.* 47, 744; C. 1916 I, 935). — Krystalle (aus Wasser, Essigester oder Chloroform). Schmeckt bitter und süß. F: 150° (C., R.), 149° (U.). Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Eisessig, kaltem Alkohol, Aceton, warmem Wasser und in warmem Chloroform (C., R.; U.).

9. **1.3.5-Trimethyl-cyclohexandiol-(1.2)**  $C_9H_{18}O_2 =$   
 $H_2C < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH(OH) \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot CH_3$ . B. Bei der Oxydation von 1.3.5-Trimethyl-cyclohexen-(1) mit verd.  $KMnO_4$ -Lösung (WALLACH, A. 396, 284). — Krystalle. F: 104°. Mit Wasserdampf flüchtig.

10. **1.1-Dimethyl-2-oxyethyl-4-[β-oxy-äthyl]-cyclobutan**  $C_9H_{18}O_2 =$   
 $H_2C - CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$   
 $HO \cdot CH_2 \cdot HC - C(CH_3)_2$ . B. Aus Pinsäurediäthylester bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (ÖSTLING, *Soc.* 101, 475). — Sehr zähe, etwas unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp.<sub>17</sub>: 166–167°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9947. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4744; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,4771; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,4830; n<sub>D</sub><sup>35</sup>: 1,4881.

6. Dioxy-Verbindungen  $C_{10}H_{20}O_2$ .

1. **1.1.4-Trimethyl-cycloheptandiol-(3.4)**  $C_{10}H_{20}O_2 =$   
 $(CH_3)_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ . B. Aus 1.1.4-Trimethyl-cycloheptanol-(4)-on-(3) bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (WALLACH, A. 414, 371). — Zähflüssiges Öl.  $Kp_4$ : 112—117°. Mit Wasserdampf etwas flüchtig.

2. **1-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1), m-Menthandiol-(1.8)**  
 $C_{10}H_{20}O_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ .

a) Höhererschmelzende rechtsdrehende Form,  $\alpha$ -Silveterpin, „trans-Silveterpin“. Ist das im *Hptw.* (S. 744) beschriebene Silveterpin. — B. Neben Silveterpineol und  $\beta$ -Silveterpin bei der Einw. von heißer 2%iger Kalilauge auf d-Silvestren-bis-hydrochlorid (Ergw. Bd. V, S. 20) (WALLACH, C. 1907 II, 982; A. 357, 72; HAWORTH, PERKIN, WALLACH, Soc. 103, 1233; A. 399, 160). Neben  $\beta$ -Silveterpin beim Schütteln von Silveterpineol (S. 40) mit verd. Schwefelsäure (H., P., W.). Zur Trennung von  $\beta$ -Silveterpin löst man in Benzol und fällt mit Petroläther;  $\alpha$ -Silveterpin scheidet sich zuerst aus (H., P., W.). — F: 137—138°; sublimiert leicht bei Wasserbadtemperatur;  $[\alpha]_D$ : +27,74° (in Chloroform) (H., P., W.). — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Aceton (H., P., W.).

b) Niedrigerschmelzende rechtsdrehende Form,  $\beta$ -Silveterpin, „cis-Silveterpin“. B. s. o. — F: 70—75°;  $[\alpha]_D$ : +20,93° (in Chloroform), +16,48° (in Methanol) (H., P., W., Soc. 103, 1233; A. 399, 161).

3. **1-Methyl-3-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(3), m-Menthandiol-(3.8)**  
 $C_{10}H_{20}O_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ . B. Aus 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexanol-(3) [erstes Ausgangsmaterial rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] und Methylmagnesiumjodid (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, A. 379, 151; Soc. 99, 132). — Krystalle (aus Petroläther). F: 64°.  $Kp_{25}$ : 140°.

4. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexandiol-(1.4), p-Menthandiol-(1.4)**, „Terpinen-Terpin“  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot (HO)C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} C(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Bei 116° bis 117° schmelzende Form. B. Bei Einw. von Wasserstoff auf in Wasser suspendiertes oder in Methanol gelöstes Ascaridol (Syst. No. 2670) in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, C. 1912 II, 921; A. 393, 61). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 116—117°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich in heißem Wasser, leicht in Chloroform, Essigester und Methanol, schwer in Äther. Mit Wasserdampf flüchtig. — Verhält sich gegen wäßr. Oxalsäure-Lösung wie die im *Hptw.* (S. 744) beschriebene, bei 137—138° schmelzende Form.

5. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexandiol-(2.4), p-Menthandiol-(2.4)**  
 $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} C(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus p-Menthen-(1)-diol-(4.6) durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Methanol (WALLACH, A. 414, 201). — Krystallinische Masse. F: 93—94°.  $Kp_4$ : 135—140°. Scheidet sich aus allen Lösungsmitteln ölig ab. — Gibt beim Erwärmen mit wäßr. Oxalsäure-Lösung p-Menthen-(3)-ol-(2), dem wahrscheinlich p-Menthen-(4(8))-ol-(2) beigemengt ist, und Terpinen.

Als p-Menthandiol-(2.4) wird ferner eine Verbindung aufgefaßt, die HÄMÄLINEN (C. 1912 II, 854) durch Verfütterung von p-Menthen-(3) oder von Thujylalkohol an Kaninchen und Hydrolyse der im Harn auftretenden Glucuronsäuren mit verd. Schwefelsäure erhielt. — Schuppen (aus Methanol). F: 55—59°.

6. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexandiol-(2.5), p-Menthandiol-(2.5)**  
 $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Thymohydrochinon und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190—200° (HENDERSON, SUTHERLAND, Soc. 97, 1618). — Tafeln (aus Benzol). F: 112°.  $Kp_{15}$ : ca. 155°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und heißem Benzol, schwer in Wasser. — Bei der Destillation mit  $KHSO_4$  entsteht ein p-Menthadien (Ergw. Bd. V, S. 74, No. 23).

7. **1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1), p-Menthandiol-(1.8), Terpin**  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot (HO)C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ .

a) *cis*-Terpin  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot (HO)C \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  und *cis*-Terpinhydrat  $C_{10}H_{22}O_3 = C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$  (S. 745). B. Neben wenig *trans*-Terpin bei der Einw. von 50—55%iger Schwefelsäure auf Dipenten bei  $-4^\circ$  bis  $-10^\circ$  (O. ASCHAN, Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten [Berlin-Leipzig 1929], S. 112; vgl. C. 1919 I, 284). Neben wenig *trans*-Terpin und  $\alpha$ -Terpineol bei der Einw. von 45%iger Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Pinen und auf  $\beta$ -Pinen (A.). Durch Einw. von 40%iger Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Terpineol unter Eiskühlung (A., C. 1919 I, 284). Aus Pinenhydrat vom Schmelzpunkt  $79^\circ$  (S. 45) beim Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure (LIPP, B. 56, 2105). — Terpin bildet rhombisch-bipyramidale Krystalle (ROSE, C. 1917 I, 908). — Durch Destillation von Terpin über  $Al_2O_3$  bei  $200-280^\circ$  (BASF, D. R. P. 254665; C. 1913 I, 347; *Frdl.* 10, 1336) oder von Terpinhydrat über Kupfer bei  $300^\circ$  (NEAVE, Soc. 101, 514) entsteht Dipenten. Beim Überleiten von Terpin mit Wasserstoff über Nickel bei  $350-360^\circ$  entsteht Cymol (SABATIER, GAUDION, C. r. 188, 671). Überführung in  $\alpha$ -Terpineol erfolgt am besten durch Destillation mit 0,2%iger Oxalsäure-Lösung (ASCHAN, Naphtenverbindungen, S. 113). Einw. von Jod auf Terpinhydrat: CASANOVA, C. 1911 I, 731. — Terpinhydrat geht im Organismus des Kaninchens in eine gepaarte Glucuronsäure über, die mit kalter verdünnter Schwefelsäure Terpinhydrat und Terpeneol, mit warmer verdünnter Schwefelsäure ein Menthadien, mit Chromsäure Terpenylsäure liefert (HÄMÄLÄINEN, C. 1912 II, 854). — Prüfung von Terpinhydrat auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 685.

Diacetat  $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{18}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (S. 747). B. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Cineol bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Eisenchlorid (KNOEVENAGEL, A. 402, 141). —  $Kp_{14}$ :  $145^\circ$ .

b) *trans*-Terpin  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot (HO)C \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 747). B. Neben viel *cis*-Terpin bei der Einw. von 50—55%iger Schwefelsäure auf Dipenten bei  $-4^\circ$  bis  $-10^\circ$  (O. ASCHAN, Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten [Berlin-Leipzig 1929], S. 112; vgl. C. 1919 I, 284). Neben *cis*-Terpin und Terpeneol bei der Einw. von 45%iger Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Pinen und auf  $\beta$ -Pinen (A.).

c) *Terpin-Derivat von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.*

2-Chlor-1-methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(1), 2-Chlor-p-menthandiol-(1.8)  $C_{10}H_{20}O_2Cl = CH_3 \cdot (HO)C \begin{smallmatrix} CHCl \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Neben 1-Chlor-p-menthandiol-(2.8) (?) aus  $\alpha$ -Terpineol und  $NaOCl$  in essigsaurer Lösung (SLAWITSKI, C. 1918 I, 920). — Krystalle (aus Essigester). F:  $114-115^\circ$ .  $Kp_{14}$ :  $162-165^\circ$ . — Liefert mit 20%iger Kalilauge 2.8-Oxido-p-menthanol-(1).

8. 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(2), p-Menthandiol-(2.8)  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .

a) *Rechtsdrehendes p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt  $112-113^\circ$*   $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ , im *Hptw.* (S. 748) als hochschmelzendes p-Menthandiol-(2.8),  $\alpha$ -p-Menthandiol-(2.8) bezeichnet. — B. Durch mehrtägiges Schütteln von rechtsdrehendem Dihydrocarveol mit 3%iger Schwefelsäure (WALLACH, A. 381, 62). — Krystalle (aus Wasser). F:  $112-113^\circ$ .  $Kp$ :  $265-270^\circ$  (unkorr.).

b) *Links-drehendes p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt  $112-113^\circ$*   $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Durch mehrtägiges Schütteln von linksdrehendem Dihydrocarveol mit 3%iger Schwefelsäure (WALLACH, A. 381, 62). — Krystalle (aus Wasser). F:  $112-113^\circ$ .  $Kp$ :  $265-270^\circ$  (unkorr.).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-21,07^\circ$  (in Alkohol;  $p = 9,8$ ).

c) *Inaktives p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt  $108-109^\circ$*   $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus gleichen Teilen der bei  $112-113^\circ$  schmelzenden aktiven p-Menthandiole-(2.8) (WALLACH, A. 381, 63). — F:  $108-109^\circ$ . In Wasser leichter löslich als das inakt. p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt  $139-140^\circ$ .

Ein inakt. p-Menthandiol-(2.8) (?) von ähnlichen Eigenschaften (F:  $104-106^\circ$ ) entsteht neben dem inakt. p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt  $139-140^\circ$  bei der Hydrierung von Pinolhydrat (WALLACH, A. 414, 199).

d) **Rechtsdrehendes p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt 103—104°**  
 $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ , im *Hptw.* (S. 748) als niedrigschmelzendes p-Menthandiol-(2.8),  $\beta$ -p-Menthandiol-(2.8) bezeichnet. — Tritt nach WALLACH (A. 381, 62) bei der Einw. von 3%iger Schwefelsäure auf rechtsdrehendes Dihydrocarveol nicht auf.

e) **Linksdrehendes p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt 158—159°, linksdrehendes Dihydropinolhydrat, Dihydrosobrerol**  $C_{10}H_{20}O_2 =$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von rechtsdrehendem Sobrerol mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Methanol (WALLACH, A. 414, 196). — F: 158—159°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —40° 26' (in Alkohol; p = 5,3). — Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig Terpinen-bis-hydrobromid.

f) **Inaktives p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt 139—140°, inaktives Dihydropinolhydrat**  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von Pinolhydrat mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidem Palladium (WALLACH, A. 381, 61; 414, 197). — F: 139—140°. Ist in Wasser schwerer löslich als das inakt. p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt 108—109°. — Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig Terpinen-bis-hydrobromid (WALLACH, A. 414, 198). Liefert beim Erwärmen mit Oxalsäure Dihydrocarveol und ein nach Cineol riechendes, gesättigtes Oxyd (W., A. 414, 204).

g) **Derivat eines p-Menthandiols-(2.8) von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.**

1-Chlor-1-methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(2) (P), 1-Chlor-p-menthandiol-(2.8) (P)  $C_{10}H_{19}O_2Cl = CH_3 \cdot ClC \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (?). B. Neben 2-Chlor-p-menthandiol-(1.8) aus  $\alpha$ -Terpineol und NaOCl in essigsaurer Lösung (SLAWIŃSKI, C. 1918 I, 920). — Nicht rein erhalten. F: 60—80°. — Liefert mit 20%iger Kalilauge p-Menthatriol-(1.2.8) (?).

9. **1-Methyl-4-[ $\beta$ -oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(2), p-Menthandiol-(2.9)**  
 $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ .

2.9-Bis-phenylsulfon-p-menthan (P)  $C_{22}H_{26}O_4S_2 =$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  (?). B. Durch Oxydation des Additionsproduktes aus Thiophenol und l-Limonen mit  $KMnO_4$  (POSNER, B. 38, 657). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236—237° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Äther, ziemlich leicht in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser.

10. **1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(3), p-Menthandiol-(3.8), Isopulegohydrat**  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 748). B. Neben anderen Verbindungen durch Behandeln von Citronellal mit 85—90%iger Ameisensäure und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (PRINS, C. 1917 II, 289). — Nadeln (aus Petroläther). F: 84—85°.  $Kp_{760}$ : 145°. Löslich in 60%iger Schwefelsäure; wird beim Verdünnen mit Wasser wieder ausgeschieden.

11. **1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexanol-(4), p-Menthandiol-(4.8)**  
 $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Umsetzung von 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanol-(4) mit Methylmagnesiumjodid; man trennt durch Krystallisation aus Ligroin oder Benzol + Ligroin und aus verd. Methanol (WALLACH, A. 374, 221). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 97—98°.  $Kp$ : 245°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin und Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit saurer  $KMnO_4$ -Lösung 1-Methyl-cyclohexanon-(4). Gibt mit HBr in Eisessig ein flüssiges Bromid.

b) Niedrigerschmelzende Form. B. s. o. — F: 82—83° (W., A. 374, 222). Leichter löslich als die hochschmelzende Form. Mit Wasserdampf flüchtig.

12. 1-[ $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-propyl]-cyclopentanol-(1), Diäthyl-[1-oxy-cyclopentyl]-carbinol  $C_{10}H_{20}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > C(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)-methylester und Äthylmagnesiumbromid (MEERWEIN, A. 396, 225). — Nadeln (aus Petroläther). F: 39,5°. Kp<sub>760</sub>: 136°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Eintragen in konz. Schwefelsäure bei -10° 1.1-Diäthyl-cyclohexanon-(2) und 1-Äthyl-1-propionyl-cyclopentan.

13. 1-Methyl-3-[oxy-tert.-butyl]-cyclopentanol-(1), Dioxyfencholan  $C_{10}H_{20}O_2 = \begin{matrix} H_2C \quad CH_2 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Über die Beziehungen zu dem im Hptw. (S. 749) unter der gleichen Formel beschriebenen  $\alpha$ -Fencholensäureglykol ist nichts bekannt. — B. Aus Oxydihydro- $\alpha$ -fencholenamin (Hptw. Bd. XIII, S. 350) durch Einw. von  $NaNO_2$  und Eisessig bei 0° (WALLACH, C. 1915 II, 824; A. 414, 229). — Nadeln (durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin und Sublimation). F: 103—104°.

14. Dioxy-Verbindung  $C_{10}H_{20}O_2$  von ungewisser Konstitution. B. Neben Isopulegolhydrat und anderen Verbindungen beim Behandeln von Citronellal mit 85—90%iger Ameisensäure und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (PRINS, C. 1917 II, 289). — Krystalle. F: 60—62°.

## 7. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{22}O_2$ .

1. 1-[ $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-propyl]-cyclohexanol-(1), Diäthyl-[1-oxy-cyclohexyl]-carbinol  $C_{11}H_{22}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . B. Neben Äthyl-[1-oxy-cyclohexyl]-carbinol aus Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-methylester und Äthylmagnesiumbromid (MEERWEIN, A. 419, 165). — Nicht rein erhalten. Liefert bei der Einw. von Oxalsäurelösung oder konz. Schwefelsäure 1-Äthyl-1-propionyl-cyclohexan.

2. 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methyl-propyl]-cyclohexanol-(1)  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot (HO)C \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methyl-propyl]-cyclohexen-(1) beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, C. 1915 II, 824; A. 414, 208). — Krystalle (aus Wasser). F: 65—67°.

3. Hydrat des 1-Äthyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexanols-(1), Homoterpinhydrat  $C_{11}H_{22}O_2 + H_2O = C_2H_5 \cdot (HO)C \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH + H_2O$  (S. 750). B. Durch Schütteln von 1-Äthyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(1) mit 5%iger Schwefelsäure (WALLACH, C. 1915 II, 824; A. 414, 209; vgl. A. 360, 91).

8. 1.1.3.3-Tetramethyl-2.4-diäthyl-cyclobutandiol-(2.4)  $C_{12}H_{24}O_2 = C_2H_5 \cdot C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclobutandion-(2.4) und Äthylmagnesiumbromid (WEDEKIND, MILLER, B. 44, 3286). — Öl von angenehmem, aromatischem Geruch. Kp<sub>760</sub>: 128—130°. — Liefert bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Reduktion des entstandenen Dijodids mit Zinkstaub und Eisessig 1.1.3.3-Tetramethyl-2.4-diäthyl-cyclobutan.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$ .

### 1. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$ .

1. 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1)-diol-(4.6), p-Menthen-(1)-diol-(4.6)  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH \quad CH_2 \end{matrix} > C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 751). Kp<sub>12</sub>: 154—156° (WALLACH, A. 414, 201). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium p-Menthandiol-(2.4).

2. 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexen-(1)-ole-(6), p-Menthen-(1)-diol-(6.8)  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH \quad CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .

a) Aktives p-Menthen-(1)-diol-(6.8), Sobrerol (*S.* 752). *B.* (Aus Pinenoxyd . . . (PRIEŠKAJEW, *B.* 42, 4814); D. R. P. 230723; *C.* 1911 I, 601; *Frdl.* 10, 991). — Rechtsdrehendes Sobrerol ( $[\alpha]_D$ : +141,16°) gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Methanol linksdrehendes p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt 158—159° (WALLACH, *A.* 414, 196).

b) Inaktives p-Menthen-(1)-diol-(6.8), Pinolhydrat (*S.* 752). *B.* Aus  $\alpha$ -Terpineoldibromid (*S.* 30) bei wochenlangem Schütteln mit 2%iger Kalilauge (WALLACH, *A.* 414, 195 Anm. 2). — Geht beim Leiten der Dämpfe über Kupfer bei 300° in Pinol über (NEAVE, *Soc.* 101, 514). Liefert bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium als Hauptprodukt inaktives p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt 139—140°, neben inakt. p-Menthandiol-(2.8) (?) vom Schmelzpunkt 104—106° und inakt. Carvomenthol (*S.* 19) (W., *A.* 381, 61; 414, 197).

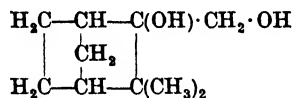
Als Pinolhydrat ist vielleicht eine Verbindung zu formulieren, die BLUMANN, ZEITSCHEL (*B.* 47, 2627) durch Einw. von 5%iger Schwefelsäure auf dl-Carveol (*S.* 61) bei gewöhnlicher Temperatur erhielten. — Nadeln (aus Essigester). *F.*: 132—133°. Unzersetzt sublimierbar.

3. 1.1' - Dioxy - dicyclopentyl  $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C(OH) \cdot (HO)C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$  (*S.* 753). *B.* (Durch Reduktion von Cyclopentanon . . . (MEISER, *B.* 32, 2053); HARRIES, WAGNER, *A.* 410, 37). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 108°.

4. 1-Cyclopentyl-cyclopentandiol-(1.2 oder 2.3), 1.2 (oder 2.3) - Dioxy-dicyclopentyl  $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ CH \cdot (HO)C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$  oder

$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ CH \cdot HC \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH(OH) \cdot CH \cdot OH \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$ . *B.* Aus 1.2 (oder 2.3)-Dibrom-dicyclopentyl durch Kochen mit  $K_2CO_3$ -Lösung (GODOCHOT, TABOURY, *C. r.* 154, 1627; *Bl.* [4] 13, 541). Aus 1-Cyclopentyl-cyclopenten-(1 oder 2) durch Einw. von Jod und Quecksilberoxyd in Wasser, Zersetzung des entstandenen Jodhydrins mit KOH in Äther und Erhitzen des so gewonnenen Oxyds mit Wasser (G., T.). — Mentholartig riechende Nadeln. *F.*: 87—88°. *Kp.*: 189—190°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol.

5. 2.2-Dimethyl-3-oxymethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3), Camphenglykol  $C_{10}H_{18}O_2$ , s. nebenstehende Formel (*S.* 755). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Camphen mit alkal.  $KMnO_4$ -Lösung (ASCHAN, *A.* 375, 352; 383, 44) oder mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (HENDERSON, SUTHERLAND, *Soc.* 99, 1549).



6. Dioxy-Verbindung  $C_{10}H_{18}O_2 = C_{10}H_{16}(OH)_2$  aus Fenchon. *B.* Bei längerer Belichtung einer Lösung von Fenchon in verd. Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 43, 1347; *R. A. L.* [5] 19 I, 537). — Blättchen (aus Benzol). *F.*: 138—139°. Sublimierbar. Löslich in warmem Wasser und in organischen Lösungsmitteln. — Gegen  $KMnO_4$  beständig. — Das Bis-phenylurethan schmilzt bei 206° (Zers.).

2. Caryoterpin  $C_{15}H_{26}O_2 = C_{15}H_{24}(OH)_2$ . *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Kalkmilch bei ca. 90° auf  $\beta$ -Caryophyllen-bis-hydrochlorid (Ergw. Bd. V, *S.* 58) (SCHIMMEL & Co., *Ber.* Oktober 1910, 176; *C.* 1910 II, 1758). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 167—168°, bei raschem Erhitzen 168—170°. Sublimiert sehr leicht.  $[\alpha]_D$ : +26° 16' (in Chloroform;  $p = 3$ ). — Sehr beständig gegen  $KMnO_4$ . Spaltet beim Erwärmen mit konz. Ameisensäure Wasser ab unter Bildung eines Gemisches von Alkohol und Kohlenwasserstoff.

### 3. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{30}O_2$ .

1. 1.1' - Dioxy - 2.2.2' - tetramethyl - dicyclohexyl  $C_{16}H_{30}O_2 = \left[ \begin{array}{c} CH_2-C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \right]_2 C(OH)-$ . *B.* Neben 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(2) bei der Reduktion von 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(2) mit Natrium und feuchtem Äther (MEERWEIN, *A.* 405, 145). — Tafeln (aus Ligroin). *F.*: 85°.

2.  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\alpha, \alpha'$ -bis-[1-methyl-cyclopentyl]-äthylenglykol  $C_{16}H_{30}O_2 = \left[ \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C(CH_3) \quad C(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ C(CH_3)(OH) \end{array} \right]_2$ . *B.* Neben 1-Methyl-1-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-cyclopentan bei der Reduktion von 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan mit Natrium in feuchtem Äther (MEERWEIN, *A.* 417, 267). — Prismen (aus verd. Alkohol). *F.*: 89—90°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.



4. Dioxy-Verbindungen  $C_{20}H_{38}O_2$ .

1. **3.3'-Dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-dicyclohexyl**  $C_{20}H_{38}O_2 = \left[ H_2C \begin{array}{c} \text{CH(OH)·CH(CH}_3\text{)} \\ \text{CH(CH}_3\text{H}_7\text{)} \end{array} \text{CH}_2 \right]_2$ . B. Bei der Reduktion von linksdrehendem 3.3'-Dioxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-dicyclohexyl (erstes Ausgangsmaterial d-Carvon) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, A. 403, 99). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 209—210°. — Gibt beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  auf 220° 2.2'-Dimethyl-5.5'-diisopropyl-3.4.5.6.3'.4'.5'.6'-oktahydro-diphenyl (?).

2. **1.1'-Dioxy-5.5'-dimethyl-2.2'-diisopropyl-dicyclohexyle, Menthon-pinakone**  $C_{20}H_{38}O_2 = \left[ H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH(CH}_3\text{H}_7\text{)} \\ \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right]_2 C(OH)-$  (vgl. S. 757). Durch elektrolitische Reduktion von Menthon in schwefelsaurer Lösung erhielt LAW (Soc. 101, 1026) neben Menthol zwei Menthonpinakone mit den Schmelzpunkten 172—173° und 148—150°.

5.  $\alpha.\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha.\alpha'$ -bis-[1-methyl-3-isopropyl-cyclopentyl]-äthylen-

**glykol**  $C_{22}H_{42}O_2 = \left[ \begin{array}{c} (CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \right]_2 C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C(CH}_3\text{)}_2(OH)- \end{array}$ . B. Neben 1-Methyl-1-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-3-isopropyl-cyclopentan bei der Reduktion von 1-Methyl-3-isopropyl-1-acetyl-cyclopentan mit Natrium und feuchtem Äther (MEERWEIN, A. 405, 163). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86°.

3. Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-6}O_2$ .1. Dioxy-Verbindungen  $C_6H_6O_2$ .

1. **1.2-Dioxy-benzol, Brenzcatechin**  $C_6H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 759).

## Vorkommen, Bildung, Darstellung.

Brenzcatechin findet sich in der Weidenrinde (G. POWARNIN, KRASSIN, J. POWARNIN, JK. 45, 1801; C. 1914 I, 1510). Im Pappel- und Buchenholz (FR. FISCHER, KLEINSTRÜCK, C. 1919 IV, 941). Auf der abgestoßenen Rinde von Platanen (v. LIFFMANN, B. 51, 272). Über das Vorkommen von Brenzcatechin in verschiedenen Pflanzenarten vgl. WHELDAL, C. 1911 II, 1154.

Brenzcatechin entsteht in sehr geringer Menge bei der elektrolitischen Oxydation von Benzol in verd. Schwefelsäure an Platin- oder Bleidioxid-Anoden (FICHTER, STOCKER, B. 47, 2012). Neben o-Chlor-phenol aus 1.2-Dichlor-benzol beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und  $Ba(OH)_2$  in einem Kupferkessel bei Gegenwart von KI auf 230° bis 240° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286266; C. 1915 II, 566; Frdl. 12, 158). Bei der elektrolitischen Oxydation von Phenol in verd. Schwefelsäure an Bleidioxid-Anoden, neben anderen Produkten (FICHTER, BRUNNER, Bl. [4] 19, 285; vgl. a. F., Str.). Zur Bildung aus Phenol durch Einw. von Wasserstoffperoxyd nach MARTINON (Bl. [2] 43, 157) vgl. HENDERSON, BOYD, Soc. 97, 1666. Brenzcatechin bildet sich beim Erhitzen von o-Chlor-phenol in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen mit  $Sr(OH)_2$  und Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 249939; C. 1912 II, 655; Frdl. 10, 1330), mit Natronlauge oder Sodalösung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 269544; C. 1914 I, 591; Frdl. 11, 190) auf 160—200°; entsteht analog aus o-Brom-phenol (B. & S.). Aus Guajacol durch Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid auf 155—160° (SPÄTH, M. 35, 326) oder mit 48%iger Bromwasserstoffsäure auf 85—95° (Organic Syntheses 3 [New York 1923], S. 28). Entsteht auch aus Guajacol beim Erhitzen mit Wasserstoff in Alkohol bei Gegenwart von  $CuO$  und  $Al_2O_3$  unter 50 Atm. Druck auf 300—305° (IPATJEW, LUGOWOJ, JK. 46, 473; C. 1914 II, 1267) sowie beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel bei 350—380° (MAILER, MURAT, Bl. [4] 11, 123). Aus o,p-Diphenol durch elektrolitische Oxydation (FICHTER, BRUNNER, Bl. [4] 19, 287). Brenzcatechin entsteht neben anderen Produkten bei der Kalischmelze des Zirbenharzes (BAMBERGER, v. KLIMBURG, M. 38, 465). Über die Bildung von Brenzcatechin bei der Tieftemperaturverkokung von Gasflammkohle vgl. GLUUD, BREUER, C. 1919 IV, 913; GL., C. 1919 IV, 915.

**Darst.** Zu einer Lösung von 122 g reinem Salicylaldehyd in 1000 cm<sup>3</sup> 1 n-NaOH gibt man bei Zimmertemperatur 1420 g einer 3%igen  $H_2O_2$ -Lösung, wobei die Temp. auf 45—50° steigt, neutralisiert nach 15—20 Stunden mit Essigsäure, verdampft zur Trockne und extrahiert mit siedendem Toluol; Ausbeute 69—74% der Theorie (Organic Syntheses 3 [New York 1923], S. 27). Darstellung durch Kochen von Guajacol mit 48%iger

Bromwasserstoffsäure: Organic Syntheses 3, S. 28. — Für die *technische Darst.* von Brenzcatechin geht man nach F. ULLMANN (Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II [Berlin-Wien 1928], S. 656) von o-Chlor-phenol bzw. o-Dichlorbenzol nach den oben angegebenen Patenten aus.

#### Physikalische Eigenschaften.

Krystallographisches und optisches Verhalten: HEYDRICH, *Z. Kr.* 48, 260.  $D_D^{25}$ : 1,367 bis 1,375 (H.). Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, MC CLELAND, *Soc.* 103, 1090. Adsorption aus Aceton-Lösung durch Blutkohle: FREUNDLICH, POSNJAK, *Ph. Ch.* 79, 171. Die bei 25° gesättigte wäbr. Lösung ist 4,2 normal (KNOX, RICHARDS, *Soc.* 115, 522). Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration bei 25°: KN., R. Brenzcatechin löst sich wenig in kaltem Benzol (ELSNER, *M.* 40, 362). In 100 g 50%igem wäbrigem Pyridin lösen sich bei 20–25° ca. 250 g Brenzcatechin (DEHN, *Am. Soc.* 39, 1401). Thermische Analyse der binären Systeme mit Trimethylcarbinol, Acetamid und Triphenylcarbinol s. bei additionellen Verbindungen (S. 382). Thermische Analyse des Systems mit Aceton: SCHMIDLIN, LANG, *B.* 43, 2816. Thermische Analyse des Systems mit Naphthalin (Eutektikum bei 72,5° und ca. 19 Gew.-% Brenzcatechin): KREMMANN, JANETZKY, *M.* 33, 1060. Thermische Analyse der binären Gemische mit Campher: JEFREMOW, *Ж.* 45, 354; *C.* 1913 I, 1817; mit Benzophenon: KR., ZECHNER, *M.* 39, 813, 827; FREUNDLICH, POSNJAK, *Ph. Ch.* 79, 174; mit Benzamid: KR., AUER, *M.* 39, 488; mit Diphenylamin: KR., SCHADINGER, *M.* 40, 38, 46; mit  $\beta$ -Naphthylamin: KR., CSANYI, *M.* 37, 759; mit o-, m- und p-Phenylendiamin: KR., STROHSCHNEIDER, *M.* 39, 515, 543; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, *G.* 43 II, 724; mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5): REGENBOGEN, *C.* 1918 II, 625; mit Antipyrin: KR., HAAS, *M.* 40, 163; vgl. dazu auch R.; mit Pyramidon: R. Thermische Analyse des ternären Systems Brenzcatechin-Kaffein-Wasser: BARCELLINI, *G.* 49 I, 199. Ebullioskopisches Verhalten von Brenzcatechin in Wasser und in Benzol: PEDDLE, TURNER, *Soc.* 99, 690. Oberflächenspannung wäbr. Lösungen: BERZELLER, *Bio. Z.* 66, 204; 84, 78. Elektrische Leitfähigkeit wäbr. Lösungen bei 25°: PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* 383, 307; BÖESEKEN, VAN ROSSEM, *R.* 30, 403; BÖE., *B.* 40, 2615; BÖE., BRACKMANN, *R.* 34, 280; CALCAGNI, *G.* 44 II, 454. Brenzcatechin erhöht die elektrische Leitfähigkeit von Borsäure in wäbr. Lösung (BÖE., VAN R.; BÖE.). Erniedrigt die elektrische Leitfähigkeit wäbr. Phosphorsäure (BÖE., BR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°:  $4,7 \cdot 10^{-11}$  (berechnet aus dem Leitvermögen in Wasser) (CALCAGNI, *G.* 44 II, 454). Depolarisierende Wirkung auf Platin- und PbO<sub>2</sub>-Elektroden: FIOHTER, ACKERMANN, *Helv.* 2, 587. Zerstäubungs-Elektrizität von Brenzcatechin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] 40, 240; 51, 542.

#### Chemisches Verhalten.

Bei der Elektrolyse in 0,5 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an PbO<sub>2</sub>-Anoden entsteht bei Anwendung eines Diaphragmas Fumarsäure, ohne Diaphragma Bernsteinsäure neben anderen Produkten (FIOHTER, ACKERMANN, *Helv.* 2, 584). Beim Schmelzen mit Ätznatron in Gegenwart von Sauerstoff wird Wasserstoff entwickelt (BOSWELL, DICKSON, *Am. Soc.* 40, 1788)<sup>1)</sup>. Oxydation durch konz. Schwefelsäure bei 200°: MILBAUER, NEMEC, *J. pr.* [2] 99, 98. Brenzcatechin reduziert Alkalinitrite in soda-alkalischer Lösung bei Gegenwart von Eisensalzen und Sauerstoff (BAUDISCH, *B.* 51, 799). Brenzcatechin reduziert in alkal. Lösung bei 20° ca. 4,5 Mol AgBr (GORDON, *J. phys. Chem.* 17, 63). Bei der Elektrolyse von Brenzcatechin in 2 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an einer platiniierten Platinkathode entsteht Cyclohexanol (F., A., *Helv.* 2, 593). Brenzcatechin liefert beim Behandeln mit Borsäure in alkal. Lösung die entsprechenden Salze der Brenzcatechinborsäure (S. 380) (BÖESEKEN, *R.* 37, 184; vgl. dazu HERMANS, *Z. anorg. Ch.* 142, 87, 107; MEULENHOF, *R.* 44, 150; ROSENHEIM, VERMEHREN, *B.* 57, 1341; WEIL, ADLER, *B.* 57, 2091). Bei Einw. von 1 Mol SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Äther bildet sich neben 4-Chlor-brenzcatechin auch 3-Chlor-brenzcatechin (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* 44, 2182). Mit TiCl<sub>4</sub> entsteht eine kristallinische Verbindung (ROSENHEIM, *B.* 48, 452). Einw. von Methionensäuredichlorid auf Brenzcatechin: SCHROETER, *A.* 418, 209. Kondensation von Brenzcatechin mit Acetaldehyd in verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur: BAYER & Co., D. R. P. 282313; *C.* 1915 I, 584; *Frdl.* 12, 589. Brenzcatechin kondensiert sich mit Aceton bei 144°iger Einw. in Gegenwart von konz. Salzsäure zu grünen Krystallflocken, die gegen 270° unter Zersetzung schmelzen (SCHMIDLIN, LANG, *B.* 43, 2816). Bei Einw. von Toluochinon, o-, m- und p-Xylochinon und von Thymochinon auf Brenzcatechin entstehen additionelle Verbindungen (SIGMUND, *J. pr.* [2] 92, 354). Beim Behandeln mit Oxalylchlorid in Pyridin bildet sich Brenzcatechinoxalat  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \cdot CO \\ \diagdown O \cdot CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 2763) (GHOSH, *Soc.* 107, 1594). Brenzcatechin liefert, mit KHCO<sub>3</sub> im Rohr auf 200° erhitzt, neben Spuren von 2,3-Dioxybenzoesäure hauptsächlich 2,3-Dioxy-terephthalsäure (v. HEMMELMAYR, *M.* 38, 82). Beim

<sup>1)</sup> Vgl. S. 74, Anm. 1.

Erwärmen mit 4-Methoxy-mandelsäure-nitril und 73%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht [4-Methoxy-phenyl]-[3,4-dioxy-phenyl]-essigsäurenitril (BISTREZYCKI, PAULUS, PERBIN, B. 44, 2605). Kondensiert sich mit Acetondicarbonsäure unter Bildung geringer Mengen von 8-Oxy-cumarin-essigsäure-(4) (DEY, Soc. 107, 1635). Bei Einw. von Anilin und  $Ag_2O$  in Eisessig entsteht 4,5-Dianilino-benzochinon-(1,2) (KEHRMANN, CORDONE, B. 46, 3011). Entgegen den Angaben von v. LINDEMAN (B. 24, 2149) liefert Brenzcatechin beim

Erhitzen mit Epichlorhydrin und Kalilauge nicht die Verbindung  $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CH \langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ O \end{smallmatrix} \rangle)$ ,

sondern Brenzcatechinglycerinäther  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} O \cdot CH_2 \\ O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH \end{smallmatrix} \rangle$  (Syst. No. 2695) (FOURNEAU,

C. 1910 I, 1134). Die gleiche Verbindung bildet sich auch beim Kochen des Dinatriumsalzes von Brenzcatechin mit  $\beta$ -Dibromhydrin in alkoh. Lösung (MOUREU, C. r. 126, 1427; A. ch. [7] 18, 93). — Brenzcatechin färbt auf Wolle fixierte Metallbeizen an (MÖHLAU, B. 52, 1733).

#### Physiologisches Verhalten.

Über die physiologische Wirkung des Brenzcatechins vgl. ELLINGER bei A. HEFTTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 941; vgl. auch HEUBNER, Ar. Pth. 72, 258; HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, C. 1911 I, 580. Schädlicher Einfluß des Brenzcatechins auf Pflanzenkeimlinge: CIAMICIAN, RAVENNA, R. A. L. [5] 25 I, 3; SIGMUND, Bio. Z. 62, 342; vgl. auch CAMERON, J. phys. Chem. 14, 422. Desinfektionswirkung: ELLINGER; FRIEDENTHAL, Bio. Z. 94, 64; COOPER, Biochem. J. 7, 177.

#### Analytisches.

In einer wäßr. Lösung von Brenzcatechin wird durch Mercurinitrat ein schiefergrauer Niederschlag erzeugt (SANCHEZ, Bl. [4] 9, 1057). Eine durch  $FeCl_3$  grün gefärbte wäßr. Lösung von Brenzcatechin wird durch Alkalien, Ammoniak,  $Na_2CO_3$  und  $NaHCO_3$  tiefrot, durch Natriumacetat violett gefärbt (WEINLAND, BINDER, B. 45, 148). Die grüne Färbung von Brenzcatechin- $FeCl_3$ -Lösungen verblaßt beim Aufbewahren der Lösungen an der Luft (BAUDISCH, Bio. Z. 92, 189). Beim Zufügen von Kalilauge zu einer wäßr. Lösung von Brenzcatechin und  $FeSO_4$  tritt eine blaßrote Färbung auf, die bei Zutritt von Luft in Dunkelrot umschlägt; diese Reaktion kann zum Nachweis von Sauerstoff verwendet werden (BINDER, WEINLAND, B. 46, 255). Mit Jod-Kaliumjodid-Lösung in Gegenwart von NaOH entsteht eine grüne Färbung; beim Aufbewahren oder Kochen der Lösung tritt vorübergehende Braunfärbung auf (SCHWEKERT, Bio. Z. 54, 282). Die Lösungen in wäßriger oder alkoholischer Natronlauge färben sich beim Erwärmen mit Chloroform grün (FORMÁNEK, KNOP, Fr. 56, 286). Mit Formaldehyd-Schwefelsäure entsteht eine violette Färbung (MC CRAE, C. 1912 I, 95). Verdünnte Lösungen von Brenzcatechin färben essigsäure Lösungen von Laccase (aus Pilzen) in Gegenwart von löslicher Stärke und KI sofort blau (Unterschied von Resorcin und Hydrochinon) (WOLFF, C. 1917 II, 648). Brenzcatechin läßt sich spektroskopisch nach Überführung in Brenzcatechinphthalein nachweisen (GSELL, Fr. 55, 421; FORMÁNEK, KNOP, Fr. 56, 282, 286, 298).

#### Salze und additionelle Verbindungen des Brenzcatechins.

$NH_4C_6H_3O_2 + C_6H_5O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen. Gibt langsam Ammoniak ab (WEINLAND, DENZEL, B. 47, 749). —  $2NaC_6H_3O_2 + C_6H_5O_2 + 8H_2O$ . Krystalle (W., D.). —  $KC_6H_3O_2 + 2C_6H_5O_2$ . Krystalle. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (W., D.). —  $KC_6H_3O_2 + C_6H_5O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen. Färbt sich allmählich grünlich. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (W., D.). —  $KC_6H_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystallinisches Pulver. Färbt sich rasch dunkelgrün (W., D.). —  $Mg(C_6H_3O_2)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Pulver. Schwer löslich in Wasser (W., D., B. 47, 2757). —  $Mg(C_6H_3O_2)_2 + \frac{1}{2}NH_3 + 6H_2O$ . Tafeln. Verliert beim Aufbewahren Ammoniak und färbt sich dabei grün (W., D.). —  $4C_6H_3O_2 + CaCl_2 + 2CH_3 \cdot OH$ . Krystalle (W., BÄRLOCHER, B. 52, 151). —  $4C_6H_3O_2 + CaBr_2 + 2CH_3 \cdot OH$ . Tafeln (W., B.). —  $4C_6H_3O_2 + CaI_2 + 2CH_3 \cdot OH$ . Krystalle. Färbt sich allmählich gelb und verwirrt (W., B.). —  $4C_6H_3O_2 + CaCl_2 + 2C_6H_5 \cdot OH$ . Krystalle (W., D., B. 47, 2992). —  $4C_6H_3O_2 + CaBr_2 + 2C_6H_5 \cdot OH$ . Krystalle (W., B.). —  $4C_6H_3O_2 + CaI_2 + 2C_6H_5 \cdot OH$ . Krystalle. Färbt sich nach einiger Zeit grün (W., B.). —  $4C_6H_3O_2 + CaCl_2 + 2CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Krystalle (W., B.). —  $4C_6H_3O_2 + CaI_2 + 2CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Krystallines Pulver (W., B.). —  $4C_6H_3O_2 + CaI_2 + 2CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Blättchen (W., B.). —  $4C_6H_3O_2 + CaCl_2 + 2C_6H_5 \cdot OH$ . Krystalle (W., B.). —  $4C_6H_3O_2 + CaCl_2 + (CH_3)_2C(OH) \cdot C_2H_5$ . Platten (W., B.). —  $BaC_6H_3O_2$ . Blättchen (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, A. 383, 300 Anm. 3). —  $BaC_6H_3O_2 + \frac{3}{2}H_2O$ . Silbergraue Blättchen, die sich beim Trocknen dunkel färben. Die bei 20° gesättigte wäßrige Lösung enthält in 100 cm<sup>3</sup> 0,082 g. Das Salz verliert bei 230° ca. 3 Mol Wasser, den Rest nur unter Zersetzung (ELSNER, M. 40, 361).

Brenzcatechin-borsäure  $[(C_6H_3O_2)_2B]H$ . Zur Zusammensetzung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] HERMANS, Z. anorg. Ch. 142, 87, 107; MEULENHOF, R. 44, 150; ROSENHEIM, VERMEHREN, B. 57, 1341; WEIL, ADLER,

B. 57, 2091. — B. Die Salze entstehen aus 2 Mol Brenzcatechin, 1 Mol Borsäure und 1 Mol Base in wäßr. Lösung (BÖSEKEN, R. 37, 184). —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{B}$ . Blättchen. Unzersetzt sublimierbar. —  $\text{KC}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{B}$ . Blättchen. — Rubidiumsalz. Blättchen.

Komplexe Aluminiumsalze. Von WEINLAND, DENZEL (B. 47, 742) sind folgende krystallinen Aluminium-Salze des Brenzcatechins dargestellt worden:  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_3\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaAl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KAl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Über weitere Aluminium-Alkalisalze des Brenzcatechins vgl. W., D., B. 47, 746, 2755.

Über eine komplexe Brenzcatechin-Titan-Verbindung vgl. HAUSER, LEVITE, B. 48, 216, 219.

Tribrenzcatechinarsensäure  $(\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{O})_3\text{AsO}^1$ . B. Aus Brenzcatechin und Arsensäure in siedender wäßriger Lösung (WEINLAND, HEINZLER, B. 52, 1321). — Krystallisiert aus Wasser mit 4 Mol Krystallwasser, das teilweise schon an trockner Luft, vollständig im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure abgegeben wird. Die krystallwasserhaltige Substanz beginnt bei 60° zu sintern und schmilzt bei etwa 103°; färbt sich bei stärkerem Erhitzen unter Zersetzung dunkel. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Methanol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol. — Wird durch siedendes Wasser hydrolysiert. Färbt sich, besonders in feuchtem Zustande, im direkten Sonnenlicht grünschwarz. — Folgende Salze der Tribrenzcatechinarsensäure wurden von WEINLAND, HEINZLER in krystalliner Form erhalten:  $\text{NH}_4\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{As}$ . —  $3\text{NH}_4\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{As} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ . —  $3\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{As} + 7\text{NH}_3(?)$ . —  $\text{NaC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{As}$ . —  $\text{NaC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{KC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{As}$ . —  $3\text{KC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{As} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ . —  $\text{AgC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{As}$ . —  $\text{MgC}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{As} + \text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{As} + 8\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{CaC}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{As} + \text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{As} + 8\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{BaC}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{As} + \text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{As} + 8\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{ZnC}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{As} + \text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{As} + 8\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{FeC}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{As} + \text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{As} + 8\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{CoC}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{As} + \text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{As} + 8\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{NiC}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{As} + \text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{As} + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Brenzcatechinmolybdänsäure  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{O}\cdot\text{MoO}_3\text{H}$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Zufügen von Brenzcatechin zu einer wäßr. Ammoniummolybdat-Lösung (WEINLAND, GAISSER, Z. anorg. Ch. 108, 238). —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Mo} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Granatrote Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Methanol). Leicht löslich in Wasser und Methanol, ziemlich schwer in Alkohol. —  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Mo}$ . B. Aus  $\text{MoO}_3$ , Brenzcatechin und Tetramethylammoniumhydroxyd in Wasser beim Kochen oder aus dem Ammoniumsalz und Tetramethylammoniumhydroxyd in wäßr. Lösung. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol, sehr wenig in Alkohol.

Komplexe Eisensalze. Folgende von WEINLAND, BINDER (B. 45, 152, 1118) dargestellten Salze sind dunkle Krystalle, die sich in Wasser und in Alkohol leicht lösen und beständig sind gegen siedende Kalilauge:  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{aq}$ ;  $(\text{NH}_4)_3\text{FeH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (W., B., B. 45, 1119 Anm. 2);  $\text{NaFeH}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_4 + 17\text{H}_2\text{O}$ . Braunschwarze Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe; löslich in Aceton mit violetter Farbe (W., B.). — Folgende Salze sind schwarze, in Alkohol unlösliche Pulver, die durch Alkalien zersetzt werden (W., B., B. 45, 1117):  $\text{FeH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{Fe}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_4 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaFe}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KFe}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelblaues Pulver. Schwer löslich in Wasser mit tiefgrüner, löslich in Natriumacetat und in Alkohol mit violetter Farbe. Bei vorsichtigem Erhitzen wird Essigsäure abgespalten (W., B., B. 46, 880). —  $\text{FeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5(?)$ . Braunschwarze Krystalle. Leicht löslich in Alkohol mit blauer Farbe, schwer in Äther (W., B.).

Komplexe Kobalt-Salze. Folgende, meist rosa bis rot gefärbten Kobalt-Salze des Brenzcatechins wurden von WEINLAND, DÖTTINGER (Z. anorg. Ch. 102, 234) dargestellt:  $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ ;  $\text{K}_3\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ;  $(\text{NH}_4)_3\text{Co}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KCoH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{Co}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Hexamethylentetramin-brenzcatechin  $2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  (Hptw. Bd. I, S. 586). Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 160°. Löslich in Wasser und Alkohol (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Z. 41, 1325; C. 1910 I, 735). — Folgende additionellen Verbindungen des Brenzcatechins wurden von WEINLAND, DENZEL (B. 47, 2247, 2993) in krystalliner Form erhalten: Verbindungen mit Formiaten:  $2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{NaCHO}_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{NaCHO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $7\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{KCHO}_2$ ;  $7\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + 4\text{KCHO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{KCHO}_2$ . Verbindungen mit Acetaten:  $2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ ;  $5\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Verbindungen mit Succinaten:  $5\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_4$ .

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. indessen die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von ROSENHEIM, PLATO, B. 58, 2000; ferner REIHLEN, SAPPER, KALL, Z. anorg. Ch. 144, 218.

Die Existenz folgender Verbindungen wurde durch thermische Analyse nachgewiesen: Verbindungen mit Trimethylcarbinol:  $2C_6H_5O_2 + (CH_3)_3C \cdot OH$ . F:  $69,7^\circ$  (KREMMANN, WLK, M. 40, 206, 215). Bildet ein Eutektikum mit Brenzcatechin bei  $69^\circ$  und 23 Gew.-% Trimethylcarbinol. —  $C_6H_5O_2 + 2(CH_3)_3C \cdot OH$ . F:  $29^\circ$  (KR., W.). Bildet ein Eutektikum mit Trimethylcarbinol bei 9,5° und 85,5 Gew.-% Trimethylcarbinol. Das Eutektikum beider Verbindungen liegt bei  $24,5^\circ$  und 50 Gew.-% Trimethylcarbinol. — Verbindung mit Acetamid  $C_6H_5O_2 + 2CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . F:  $37,5^\circ$  (KR., AUER, M. 39, 481). Bildet Eutektika mit Brenzcatechin bei  $17,6^\circ$  und 34,0 Gew.-% Acetamid, mit Acetamid bei  $34,7^\circ$  und 57,5 Gew.-% Acetamid. — Verbindung mit Triphenylcarbinol  $2C_6H_5O_2 + (C_6H_5)_3C \cdot OH$ . F:  $82^\circ$  (KR., W., M. 40, 241, 245). Bildet Eutektika mit Brenzcatechin bei  $76^\circ$  und 39,5 Gew.-% Triphenylcarbinol, mit Triphenylcarbinol bei  $66^\circ$  und 66,5 Gew.-% Triphenylcarbinol.

Verbindung mit Pikrinsäure  $C_6H_5O_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Absorptionsspektrum in Aceton: FRANZEN, J. pr. [2] 98, 76.

### Funktionelle Derivate des Brenzcatechins.

**1-Oxy-2-methoxy-benzol, Brenzcatechinmonomethyläther, Guajacol**  $C_7H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 768). B. Beim Zufügen von  $NaHCO_3$  zu einer Mischung von Brenzcatechin, methylschwefelsaurem Kalium und Veratrol bei  $170$ – $180^\circ$ ; Ausbeute über 85% der Theorie (ZOLLINGER, RÖHLING, D. R. P. 305281; C. 1918 I, 977; Frdl. 13, 252). Aus Veratrol beim Erhitzen mit 1 Mol Methylmagnesiumjodid auf  $160$ – $170^\circ$ ; Ausbeute 85% der Theorie (SPÄTH, M. 35, 326). In geringer Menge bildet sich Guajacol beim Überleiten von Veratrol mit Wasserstoff über Nickel bei  $350$ – $380^\circ$  (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 11, 123). Entsteht aus Guajacolsulfonsäuren sowie deren Alkalisalzen bei Einw. von überhitztem Wasserdampf oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure und folgender Wasserdampf-Destillation (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 250380; C. 1912 II, 1084; Frdl. 10, 1093). Guajacol bildet sich bei der Zinkstaub-Destillation des Emetins sowie dessen quaternärer Ammoniumbase (KELLER, Ar. 251, 709). Entsteht bei der trocknen Destillation des Torfs und ist daher im Torfkoksteer enthalten (BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, Z. ang. Ch. 27, 72). — Zur Darstellung von Guajacol aus o-Anisidin vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie 2. Aufl. Bd. II [Berlin-Wien 1928], S. 657.

**Physikalische Eigenschaften.** F:  $32^\circ$  (JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 134),  $28,4^\circ$  (G. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen [Leipzig 1903], S. 147; DENECKE, Z. anorg. Ch. 108, 9); Schmelzpunkt unter erhöhtem Druck (bis  $3000 \text{ kg/cm}^2$ ): D.  $Kp_{24}$ :  $106,5^\circ$  (J.). D: zwischen  $26^\circ$  (1,128) und  $206^\circ$  (0,948); J. Oberflächenspannung zwischen  $26^\circ$  ( $43,3 \text{ dyn/cm}$ ) und  $206^\circ$  ( $22,3 \text{ dyn/cm}$ ); J. Capillaritätskonstante bei  $142^\circ$ :  $5,41 \text{ mm}^2$ , bei  $201^\circ$ :  $4,37 \text{ mm}^2$  (DUTOIT, MOJOU, J. Chim. phys. 7, 180). Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, MC CLELAND, Soc. 103, 1090. Dielektr.-Konst. der unterkühlten Schmelze ( $\lambda = 80 \text{ cm}$ ): 11,72 (DOBROSSERDOW, K. 43, 119; C. 1911 I, 954). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, A. ch. [8] 19, 50. Guajacol löst sich in Trichloräthylen (GOWING-SCOPES, The Analyst 35 [1910], 238). Thermische Analyse der binären Systeme mit Salol: BELLUCCI, R. A. L. [5] 21 II, 616; G. 43 I, 528; mit  $\alpha$ -Naphthylamin: PUSCHIN, MASAROWITSCH, K. 46, 1367; C. 1915 I, 1123; mit Cineol: B., GRASSI, G. 43 II, 727. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Guajacol und Guajacolnatrium in wäbr. Lösung: WRIGHT, Soc. 105, 674. Absorptionsspektrum von Guajacol in Wasser und in Alkohol: WALJASCHKO, K. 42, 755, 802; C. 1910 II, 1751; in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: W., K. 45, 208; C. 1913 I, 2029. Absorptionsspektrum von Guajacol-Salicylaldehyd-Gemischen in Alkohol: W., K. 42, 779, 804; C. 1910 II, 1751. Potentialdifferenzen an der Grenze von Guajacol und wäbr. Salzlösungen: BEUTNER, Ph. Ch. 87, 393. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  in Wasser bei  $25^\circ$ :  $1,17 \times 10^{-10}$  (berechnet aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Gegenwart von Guajacol-natrium) (BOYD, Soc. 107, 1540). Elektrolytische Dissoziationskonstante in 80%igem Alkohol: EULER, BLONDALH, C. 1914 I, 1141.

S. 769, Z. 31 v. o. statt „Veratrol“ lies „Veratrol“.

**Chemisches Verhalten.** Guajacol wird durch Palladiumschwarz unter  $CO_2$ -Entwicklung dehydriert (WIELAND, B. 46, 3334). Beim Erhitzen mit Wasserstoff in Alkohol unter 50 Atm. Druck bei Gegenwart von  $Al_2O_3$  und  $CuO$  auf  $300$ – $305^\circ$  bildet sich Brenzcatechin (IPATJEW, LUGOWOJ, K. 46, 470; C. 1914 II, 1267). Beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel bei  $350$ – $380^\circ$  entstehen Phenol und Brenzcatechin (MAILHE, MURAT, Bl. [4] 11, 123). Einw. von Wasserstoff bei  $220$ – $240^\circ$  unter 100 Atm. Druck in Gegenwart von  $NiO$ : I., L. Guajacol liefert beim Erhitzen mit  $PCl_3$  Phosphorsäure-[2-methoxy-phenylester]-dichlorid, Phosphorsäure-bis-[2-methoxy-phenylester]-chlorid und Guajacolphosphit (DUPUIS, C. r. 150, 622). Mit  $P_2O_5$  bildet sich in der Hauptsache Phosphorsäure-bis-[2-methoxy-phenylester] neben sehr wenig Phosphorsäure-mono-[2-methoxy-phenylester] (D., Bl. [4] 7, 846). Beim Behandeln von Guajacol mit rauchender Salpetersäure in Eisessig entsteht neben 3,5-Dinitro-guajacol

auch 3-Nitro-guajacol (KLEMENC, *M.* 33, 706; vgl. auch KOMPPA, *C.* 1898 II, 1169). Mit roter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in Äther erhält man als Hauptprodukt 3-Nitro-guajacol, weniger 5-Nitro-guajacol sowie meist auch 3,5-Dinitro-guajacol (KL.). Geschwindigkeit der Nitrierung mit absol. Salpetersäure in Äther bei Gegenwart von  $\text{NO}_2$ : KL., EKL, *M.* 39, 682. Beim Kochen von Guajacol mit 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff und 40%iger Natronlauge bei Gegenwart von Kupfer entsteht Vanillinsäure (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; *C.* 1913 I, 1641; *Frdl.* 11, 210). Liefert bei der Umsetzung mit Benzophenonchlorid je nach den Reaktionsbedingungen  $\alpha,\alpha$ -Bis-[2-methoxy-phenoxy]-diphenylmethan, 4-Oxy-3-methoxy-triphenylcarbinol oder 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxy-tetraphenylmethan (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* 38, 1593). Bei Einw. von Benzaldehyd auf Guajacol in einem Gemisch von Eisessig und konz. Schwefelsäure bei 0° bildet sich 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxy-triphenylmethan (?) (MANCHOT, *B.* 43, 950). Beim Erhitzen mit Äthylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat entsteht Äthylenglykol-mono-[2-methoxy-phenyläther]; Geschwindigkeit dieser Reaktion und der analogen Reaktion mit Propylenoxyd: BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123, 2135. Beim Erhitzen von Guajacol mit Methylmagnesiumjodid auf 155—160° entsteht Brenzcatechin (SPÄTH, *M.* 35, 326).

Über physiologische Wirkungen des Guajacols vgl. ELLINGER bei A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 958; H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 643; vgl. ferner FILIPPI, *C.* 1910 I, 1981. Antiseptische Wirkung: MENCIÈRE, *C. r.* 165, 1023; FRIEDENTHAL, *Bio. Z.* 94, 64. — Über therapeutische Verwendbarkeit von Salzen des Guajacols vgl. POTRATZ, D. R. P. 237019; *C.* 1911 II, 405; *Frdl.* 10, 1095.

Beim Erwärmen von Guajacol mit Salpetersäure (D: 1,4) tritt eine tiefe Rotfärbung auf, die in wäbr. Lösung bald in Gelb übergeht (TORTI, *C.* 1914 II, 1477). Nachweis von Guajacol im Harn: SAMMET, *H.* 91, 237.

**Additionelle Verbindungen des Guajacols.** Verbindungen mit Hexamethylen-tetramin s. Ergw. Bd. I, S. 313. — Folgende Verbindungen wurden von WEINLAND, BÄRLOCHER (*B.* 52, 156) aus den Komponenten in absolut-alkoholischer oder wäbrig-alkoholischer Lösung in krystalliner Form erhalten: Verbindung mit Kaliumformiat  $2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{KCO}_2\text{H}$ ; Verbindung mit Natriumacetat  $2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ; Verbindung mit Kaliumacetat  $2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ; Verbindung mit Kaliumpropionat  $2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{KC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ ; Verbindung mit Kaliumbutyrat  $2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{KC}_4\text{H}_7\text{O}_2$ . — Verbindung mit Pikrinsäure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . Absorptionsspektrum in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 78.

**Salze des Guajacols.**  $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ . Grauweiße hygroskopische Blättchen (aus Alkohol und Essigsäure) (POTRATZ, D. R. P. 237019; *C.* 1911 II, 405; *Frdl.* 10, 1095). Löslich in Essigsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und in Alkalien; unlöslich in Wasser, Salzsäure und organischen Mitteln. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ . Grauweißes amorphes Pulver (P.). Löslich in Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, unlöslich in Wasser, Alkalien, Salzsäure und den meisten organischen Mitteln. —  $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ . Grauweiße Nadeln (aus Essigsäure) (P.). Löslich in Säuren und Alkalien, unlöslich in Wasser und den meisten organischen Mitteln. —  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3 + 2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ . Grünlichbraune Krystalle (aus Essigsäure + Salzsäure) (P.). Unlöslich in Wasser, Salzsäure und den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Essigsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und in Alkalien. — Folgende Eisensalze des Guajacols wurden von WEINLAND, BINDER (*B.* 45, 2500) dargestellt; sie bilden schwarzrote krystallinische Pulver, die in kaltem Wasser unlöslich sind, durch siedendes Wasser zersetzt werden:  $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3 + \text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ;  $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ;  $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3 + \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . —  $\text{FeCl}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$ . Braunschwarzes krystallines Pulver (W., B.). Löst sich teilweise in Wasser mit braunroter Farbe. Löst sich in wenig Alkohol zunächst mit blauer Farbe; die Lösung wird rasch tiefgrün und auf Zusatz von mehr Alkohol braun. Unlöslich in reinem Äther, löslich in guajacolhaltigem Äther mit tiefvioletter Farbe.

**1,2-Dimethoxy-benzol, Brenzcatechindimethyläther, Veratrol**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$  (S. 771). *B.* [Durch Erhitzen von Guajacolkohlen säuremethylester (EINHORN, *B.* 42, 2237); EL., ROTHLAUF, *A.* 382, 245; EL., D. R. P. 224160; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1090]. — Krystalle (aus Petroläther). F: 22,5° (CAUWOOD, TURNER, *Soc.* 107, 281), 22,7° (LUGININ, DUPONT, *Bl.* [4] 9, 223), 22,3° (H. BLOCK, *Ph. Ch.* 78, 397; E. A. BLOCK, *Ph. Ch.* 82, 408), 22° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 136). Erstarrungspunkt: 22,5° (BRUNI, AMADORI, *G.* 40 II, 4). Schmelzpunkt bei Drucken bis 3000 kg/cm<sup>2</sup>: BL., *Ph. Ch.* 82, 410.  $\text{Kp}_{755}^0$ : 206° (J.). Dichte von festem Veratrol bei 6,5° und 15°, von flüssigem Veratrol zwischen 17° und 35°: BL., *Ph. Ch.* 78, 412.  $D_4^{25}$ : 1,0812;  $D_4^{20}$ : 1,0570;  $D_4^{15}$ : 1,0325 (J.). Volumenänderung beim Schmelzen: BL., *Ph. Ch.* 78, 397, 412. Oberflächenspannung zwischen 0° (42,5 dyn/cm) und 196° (20,8 dyn/cm): J. Schmelzwärme: 27,75 cal/g (LUGININ, DUPONT, *Bl.* [4] 9, 223). Dielektr.-Konst. bei 22,5°: 4,47 (CAUWOOD, TURNER, *Soc.* 107, 281). Kryoskopische Konstante: 6,4 (1 Mol in 1000 g) (BRUNI, AMADORI, *G.* 40 II, 4).

Kryoskopisches Verhalten in Paraldehyd: L., D., *Bl.* [4] 11, 906. — Veratrol liefert beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel bei 350–380° wenig Guajacol (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 11, 123); in größerer Menge entsteht Guajacol beim Erhitzen von Veratrol mit 1 Mol Methylmagnesiumjodid auf 160–170° (SPÄTH, *M.* 35, 326). Mit Jod und Quecksilberoxyd in Alkohol bilden sich 4-Jod-veratrol (SEER, KARL, *M.* 34, 647) und Dijodveratrol (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] 53, 252). Veratrol gibt in Gegenwart von Schwefelsäure mit Formaldehyd 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-dihydro-anthracen, mit der Natriumdisulfit-Verbindung des Glyoxals  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrakis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthan (ROBINSON, *Soc.* 107, 270, 273). Veratrol liefert bei Einw. von Chloracetylchlorid und  $AlCl_3$  in Nitrobenzol bei 40° in der Hauptsache  $\omega$ -Chlor-3.4-dioxy-acetophenon (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 105, 1049); beim Erwärmen mit Chloracetylchlorid und  $AlCl_3$  in  $CS_2$  oder Petroläther entsteht neben  $\omega$ -Chlor-3.4-dioxy-acetophenon in größerer Menge  $\omega$ -Chlor-3.4-dimethoxy-acetophenon (TUTIN, *Soc.* 97, 2509; ŠR., W.). Beim Behandeln mit Propionylchlorid in  $CS_2$  bei Gegenwart von  $AlCl_3$  bildet sich 3.4-Dimethoxy-propionphenon (MARTEGIANI, *G.* 42 II, 347). Bei der Kondensation von Veratrol mit Diäthylmalonylchlorid bei Gegenwart von  $AlCl_3$  in  $CS_2$  auf dem Wasserbad entstehen 4.5-Dioxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3), 5.6-Dioxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3), 6-Oxy-5-methoxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3) und 5.6-Dimethoxy-2.2-diäthyl-indandion-(1.3) (FREUND, FLEISCHER, A. 409, 283). Veratrol liefert bei Einw. von Bernstein-säureanhydrid in Gegenwart von  $AlCl_3$  in  $CS_2$   $\beta$ -[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (BARGELLINI, GIUA, *G.* 42 I, 205). — Verbindung mit Pikrinsäure  $C_6H_{10}O_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Absorptionsspektrum in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 78.

*S.* 771, Z. 28 v. o. statt „3.4-Dioxy-benzophenon“ lies „3.4-Dimethoxy-acetophenon“.

1-Oxy-2-äthoxy-benzol, Brenzcatechinmonooäthyläther, Guäthol  $C_6H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 771). Absorptionsspektrum des Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 78.

1-Methoxy-2-äthoxy-benzol, Brenzcatechin-methyläther-äthyläther, Guajacol-äthyläther  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 771). *B.* (Bei 7-tägigem Erhitzen von Guajacolkohlensäure-äthylester .... (EINHORN, *B.* 42, 2238); *Er.*, ROTHLAUF, A. 382, 247; *Er.*, D. R. P. 224160; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1090).

1-Methoxy-2-[ $\beta$ -brom-äthoxy]-benzol, Brenzcatechin-methyläther-[ $\beta$ -brom-äthyläther]  $C_6H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  (*S.* 771). *B.* Zur Bildung aus Guajacol und Äthylbromid in alkal. Lösung nach DI BOSCOGRANDE (*R. A. L.* [5] 6 II, 33) vgl. WOHL, BERTHOLD, *B.* 43, 2180. — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 43–45°. *Kp.*: 135–140°. — Liefert bei der Destillation mit KOH Brenzcatechin-methyläther-vinyläther.

1.2-Diäthoxy-benzol, Brenzcatechindiäthyläther  $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(O \cdot C_2H_5)_2$  (*S.* 771). Absorptionsspektrum des Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 78. — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoff bei 230° in Gegenwart von NiO unter 100 Atm. Druck Hexahydrobrenzcatechin-diäthyläther und Cyclohexan (IPATJEV, LUGOWOJ, *Ж.* 46, 474; *C.* 1914 II, 1267).

Brenzcatechin-methyläther-vinyläther, Guajacolvinyläther  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH:CH_2$ . *B.* Aus Brenzcatechin-methyläther-[ $\beta$ -brom-äthyläther] bei der Destillation mit KOH (WOHL, BERTHOLD, *B.* 43, 2181). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. *Kp.*: 202° bis 203°.

Brenzcatechin-methyläther-allyläther, Guajacolallyläther  $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$  (*S.* 772). *B.* Aus Guajacol beim Kochen mit Allylbromid und  $K_2CO_3$  in Aceton (CLAISEN, EISLEB, A. 401, 52). — *Kp.*: 116°; *D*<sub>15</sub>: 1,058 (CL., *B.* 45, 3161; D. R. P. 268099; *C.* 1914 I, 308; *Frdl.* 11, 181). — Liefert beim Erhitzen auf 230° 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol (CL.; CL., *Er.*).

Brenzcatechinmonophenyläther, 2-Oxy-diphenyläther  $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S.* 772). *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxidation von Phenol in verd. Schwefelsäure an Blei-Anoden (FICHTER, BRUNNER, *Bl.* [4] 19, 286). — *F.*: 106–107°. *Kp.*: 151–155°. Riecht nach Geraniumblättern. Löslich in Toluol. — Die wäßr. Lösung wird durch  $FeCl_3$  schwach gefärbt und getrübt.

Brenzcatechin-methyläther-phenyläther, 2-Methoxy-diphenyläther  $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$  (*S.* 772). *B.* Aus Guajacokalium in Guajacol beim Erhitzen mit Chlorbenzol auf 200–220° (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 269543; *C.* 1914 I, 591; *Frdl.* 11, 183). — *Kp.*: 91–92°.

Brenzcatechin-methyläther-[ $\beta$ -oxy-äthyläther], Äthylenglykol-mono-[2-methoxy-phenyläther]  $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Guajacol beim Erhitzen mit Äthylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2135). — Öl, das allmählich in zerfließliche, niedrigschmelzende Krystalle übergeht. *Kp.*: 166–167°.



**Carbaminsäure- $\beta$ -(2-methoxy-phenoxy)-äthylester**  $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Äthylenglykol-mono-[2-methoxy-phenyläther] bei Behandlung mit Phosgen in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin und folgender Einw. von wäßr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 269938; C. 1914 I, 828; *Frdl.* 11, 951). — F: 131°.

**Brenzcatechin-methyläther- $[\gamma$ -chlor- $\beta$ -oxy-propyläther]**  $C_{10}H_{13}O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . B. Aus Guajacol und Epichlorhydrin bei monatelanger Einw. in Gegenwart von wenig verd. Natronlauge und nachfolgendem Kochen mit konz. Salzsäure (MARLE, *Soc.* 101, 316). — Öl.  $Kp_{15}$ : 183°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 120,5° (korr.).

**Glycerin- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyläther]**  $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (vgl. S. 773). B. Aus Guajacol bei Einw. von Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin in wäßr. Natronlauge (MARLE, *Soc.* 101, 312). — Prismen (aus Äther). F: 78,5—79° (korr.).  $Kp_{10}$ : ca. 215°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, ziemlich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und siedendem Wasser.

**Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -bis-[2-methoxy-phenyläther]**  $C_{11}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot OH$ . B. Aus Guajacol und Epichlorhydrin beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol (MARLE, *Soc.* 101, 309). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72,5° (korr.).

**2-Oxy-phenoxyacetaldehyd**  $C_8H_7O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHO$  (S. 773). Liefert bei Einw. von Phosphorsäureanhydrid in Gegenwart von Chinolin Benzo-1,4-dioxin (*Hptw.*, Syst. No. 2673) (MOUREU, C. r. 128, 560).

**2-Oxy-phenoxyaceton**  $C_8H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 774). Liefert beim Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid in Gegenwart von Chinolin oder mit Acetylchlorid in Gegenwart von Orthoameisensäureester 5-Methyl-2,3-benzo-dioxin-(1,4) (*Hptw.*, Syst. No. 2673) (MOUREU, C. r. 128, 671).

**Brenzcatechin-methyläther-chloracetat**  $C_9H_9O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$  (S. 774). B. Aus Guajacol und Chloracetylchlorid bei 135° (v. KRANNICHFELDT, B. 46, 4018). Beim Zusatz von Pyridin zu einer Lösung von Guajacol und Chloracetylchlorid in Äther (MANNICH, DRAUZZBURG, Ar. 250, 536). — F: 60° (v. Kr.), 58—59° (M., Dr.).  $Kp_{15}$ : 167—168° (v. Kr.). — Wird durch Anilin in Äther unter Bildung von Chloracetanilid verseift (v. Kr.).

**Brenzcatechin-methyläther-bromacetat**  $C_9H_9O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$ . B. Aus Guajacol und Bromacetylchlorid in Äther. Lösung beim Behandeln mit Pyridin (MANNICH, DRAUZZBURG, Ar. 250, 536). — Nadeln. F: 45°.  $Kp_{25}$ : 181°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger löslich in Petroläther.

**Brenzcatechin-methyläther-jodacetat**  $C_9H_9O_3I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2I$ . B. Aus Brenzcatechin-methyläther-chloracetat beim Behandeln mit NaI in Aceton (MANNICH, DRAUZZBURG, Ar. 250, 536). — Nadeln (aus Äther). F: 36°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzin. — Zersetzt sich bei der Vakuum-Destillation. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 313.

**1,2-Diacetoxy-benzol, Brenzcatechin-diacetat**  $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (S. 774). Tafeln (aus Chloroform). F: 62—64° (WALJASCHKO, BOLTINA, Ж. 46, 1790; C. 1915 II, 463). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, weniger gut löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Absorptionsspektrum der geschmolzenen Substanz sowie der Lösungen in Alkohol und in Chloroform: W., B.

**Brenzcatechin-bis-chloracetat**  $C_{10}H_9O_4Cl_2 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$ . B. Aus der Dinatriumverbindung des Brenzcatechins bei Einw. von Chloracetylchlorid in Chloroform (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, H. 65, 77). — Prismen (aus Ligroin). F: 57,5—58°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in Benzol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin und in Petroläther.

**Brenzcatechin-methyläther-[ $\alpha$ -brom-butyrat]**  $C_{11}H_{13}O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 774).  $Kp_{10}$ : 165° (BAYER & Co., D. R. P. 233327; C. 1911 I, 1264; *Frdl.* 10, 1131).

**Brenzcatechin-methyläther-[ $\alpha$ -jod-butyrat]**  $C_{11}H_{13}O_3I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Brenzcatechin-methyläther-[ $\alpha$ -brom-butyrat] beim Erwärmen mit NaI, KI oder  $CaI_2$  in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 233327; C. 1911 I, 1264; *Frdl.* 10, 1131). — Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 185°.

**Brenzcatechin-methyläther-[ $\alpha$ -brom-isovalerianat]**  $C_{12}H_{15}O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 775). B. Aus Guajacol und  $\alpha$ -Brom-isovalerylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 233327; C. 1911 I, 1264; *Frdl.* 10, 1131). — Krystalle. F: 69—70°.

**Brenzcatechin-methyläther-[ $\alpha$ -jod-isovalerianat]**  $C_{12}H_{15}O_3I = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHI \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Brenzcatechin-methyläther-[ $\alpha$ -brom-isovalerianat] beim Erwärmen

mit NaI, KI oder  $CaI_2$  in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 233327; *C.* 1911 I, 1264; *Frdl.* 10, 1131). — Krystalle (aus Alkohol). F: 76—79°. Schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform.

Oxalsäure-bis-[2-methoxy-phenylester]  $C_{14}H_{14}O_6 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO]_2$  (*S.* 775). *B.* Aus Guajacol bei Einw. von Oxalylchlorid in Gegenwart von Pyridin (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* 37, 2720). — Platten (aus Alkohol + Äther). F: 127°.

Kohlensäure-methylester-[2-methoxy-phenylester], Brenzcatechin-methyl-äther-O-carbonsäuremethylester, Guajacolkohlsäuremethylester  $C_9H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (*S.* 776). *B.* Aus Guajacol beim Behandeln mit Chlorameisensäure-methylester in Pyridin (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 245). —  $Kp_{16}$ : 132—134°. — Beim Erhitzen zum Sieden entstehen Veratrol, Guajacol und wenig Guajacolcarbonat neben anderen Produkten (EL, R.; EL, D. R. P. 224160; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1090).

Kohlensäure-äthylester-[2-methoxy-phenylester], Brenzcatechin-methyl-äther-O-carbonsäureäthylester, Guajacolkohlsäureäthylester  $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (*S.* 776). *B.* Aus Guajacol bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester in Pyridin (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 246). —  $Kp$ : 265°.

Kohlensäure-bis-[2-methoxy-phenylester], Guajacolcarbonat, Duotal  $C_{14}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_2CO$  (*S.* 776). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 0° Kohlensäure-bis-[5-nitro-2-methoxy-phenylester] (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* 113, 648). — Nachweis durch Lösen in Alkohol, Zufügen von  $FeCl_3$ -Lösung und Formaldehyd und folgendes Unterschichten mit Schwefelsäure; an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten entsteht ein himbeerroter Ring (MAUE, *C.* 1918 II, 223). — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 324.

Guajacolkohlsäure- $[\beta$ -diäthylamino-äthylester]  $C_{14}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$  (*S.* 776). *B.* Zur Bildung aus Guajacolkohlsäurechlorid und  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol nach EINHORN (*B.* 42, 2237) vgl. EL, ROTHLAUF, *A.* 382, 253; EL, D. R. P. 224108, 224160; *C.* 1910 II, 517, 518; *Frdl.* 10, 1087, 1090. — Öl. —  $C_{14}H_{21}O_4N + HBr$ . Krystalle (aus Aceton). F: 99—100°. Leicht löslich in Wasser.

Chlorameisensäure-[2-methoxy-phenylester], Guajacolkohlsäurechlorid  $C_9H_9OCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCl$  (*S.* 776). *B.* Aus Guajacol und Phosgen in Benzol bei Gegenwart von Chinolin in der Kälte (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 252; EL, D. R. P. 224108; *C.* 1910 II, 517; *Frdl.* 10, 1088). —  $Kp_{10}$ : 110°.

Allophanensäure-[2-methoxy-phenylester], Guajacol-allophanat  $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ . *B.* Aus Cyanamid-carbonsäure-[2-methoxy-phenylester] durch Erwärmen mit 20%iger Salzsäure (MERCK, D. R. P. 248164; *C.* 1912 II, 210; *Frdl.* 11, 892). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 176° in Guajacol und Cyanursäure.

Cyanamid-carbonsäure-[2-methoxy-phenylester]  $C_9H_9O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ . *B.* Aus Guajacolkohlsäurechlorid und Calciumcyanamid in Wasser (MERCK, D. R. P. 247453; *C.* 1912 II, 162; *Frdl.* 11, 117). — Öl. — Natriumsalz. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Erweicht gegen 80°. — Silbersalz. Nadeln.

Hydrazincarbonensäure-[2-methoxy-phenylester]  $C_9H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Guajacolcarbonat beim Behandeln mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol bei 0° (DIELS, *B.* 47, 2188; MERCK, D. R. P. 285800; *C.* 1915 II, 508; *Frdl.* 12, 94). — Prismen (aus Alkohol). F: 99—100° (D.; M.). In der Wärme ziemlich löslich in den üblichen Lösungsmitteln (D.). — Liefert beim Erhitzen auf ca. 140° oder beim Kochen der Lösung in Xylol neben Guajacol die Verbindung  $C_{17}H_{20}O_{12}N_2$  (?) (s. u.) (D.). Beim Kochen mit Acetanhydrid entstehen neben Guajacolacetat die Verbindungen  $C_9H_9O_5N_2$  und  $C_{14}H_{19}O_5N_2$  (s. u.). Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure führt zu der Verbindung  $C_9H_{10}O_4N_2$  (s. u.). Zersetzt sich beim Erwärmen in Xylol.

Verbindung  $C_{17}H_{20}O_{12}N_2$  (?). *B.* Beim Erhitzen von Hydrazincarbonensäure-[2-methoxy-phenylester] unter vermindertem Druck auf ca. 140° oder beim Kochen der Lösung des Esters in Xylol (DIELS, *B.* 47, 2189). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser Guajacol und die Verbindung  $(CH_3ON)_x$  (s. u.). Löst sich in kalten Alkalien mit gelblicher Farbe, die an der Luft allmählich in Braun übergeht. Die alkal. Lösung gibt mit Fehling'scher Lösung eine violette Färbung.

Verbindung  $[CH_3ON]_x$ . *B.* Beim Kochen der Verbindung  $C_{17}H_{20}O_{12}N_2$  (?) (s. o.) mit Wasser (DIELS, *B.* 47, 2190). — Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser, verd. Säuren und organischen Mitteln; löslich in Salpetersäure unter Veränderung, ziemlich löslich in konz. Salzsäure. — Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die allmählich in Violettbraun übergeht. Die alkal. Lösung gibt mit Fehling'scher Lösung Violett färbung. Die alkal. Lösung

scheidet beim Verdunsten an der Luft wasserlösliche Krystalle ab, die beim Ansäuern 4-Amino-urazol liefern.

Verbindung  $C_8H_4O_2N_2$ . B. Neben anderen Produkten beim Kochen von Hydrazincarbonat-[2-methoxy-phenylester] mit Acetanhydrid (DIELS, B. 47, 2192). — Krystalle (aus Wasser oder Methanol). F: 70—80°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in organischen Mitteln. — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Wärme.

Verbindung  $C_{14}H_{10}O_4N_2$ . B. Beim Kochen von Hydrazincarbonat-[2-methoxy-phenylester] mit Acetanhydrid (DIELS, B. 47, 2192). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 105° bis 106°. Schwer löslich in Wasser, löslich in kaltem Benzol und Aceton, leicht löslich in heißem Alkohol und Methanol. — Reduziert FEHLINGSche Lösung. Wird beim Erwärmen mit Alkalien unter Bildung von Guajacol zersetzt.

Verbindung  $C_9H_{10}O_4N_2$ . B. Aus Hydrazincarbonat-[2-methoxy-phenylester] beim Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbade (DIELS, B. 47, 2193). — Tafeln (aus Alkohol). F: 114—115°. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Methanol und Aceton, sehr wenig löslich in Benzol. — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck Guajacol und die Verbindung  $C_8H_4O_2N_2$  (s. u.). Die alkal. Lösung wird durch FEHLINGSche Lösung hellgrün gefärbt.

Verbindung  $C_8H_4O_2N_2$ . B. Beim Erhitzen der Verbindung  $C_9H_{10}O_4N_2$  (s. o.) unter vermindertem Druck (DIELS, B. 47, 2194). — Krystalle (aus Methanol oder Wasser). F: 120°. Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol und Alkohol, sehr wenig in siedendem Benzol. — Reduziert FEHLINGSche Lösung.

Brenzcatechin-O-essigsäure, 2-Oxy-phenoxyessigsäure  $C_8H_6O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 777). Physiologische Wirkung: BOBUTTAT, C. 1919 III, 832.

2-Oxy-phenoxyessigsäure-äthylester  $C_{10}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 778). B. {Aus der Mononatriumverbindung .... (CARTER, LAWRENCE, Soc. 77, 1223); GHOSH, Soc. 107, 1595}. — Nadeln (aus Petroläther). F: 48°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 5-Oxo-2.3-benzo-dioxan-(1.4) (Syst. No. 2742).

Diglykolsäure-bis-[2-methoxy-phenylester]  $C_{18}H_{18}O_7 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)_2O$ . B. Aus Diglykolsäuredichlorid beim Behandeln mit Guajacol-natrium in Wasser oder mit Guajacol und Dimethylanilin in Benzol, besser aus Diglykolsäure und Guajacol beim Erwärmen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid und Dimethylanilin oder bei Einw. von Phosgen in Pyridin und Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 223305, 236045; C. 1910 II, 349; 1911 II, 242; *Frdl.* 10, 1086, 1087). — Krystalle (aus Methanol oder Toluol). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

Brenzcatechin-methyläther-O- $\alpha$ -propionsäure,  $\alpha$ -[2-Methoxy-phenoxy]-propionsäure  $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (S. 779). B. Aus Guajacolnatrium und  $\alpha$ -Brom-propionsäure (BAYER & Co., D. R. P. 261229; C. 1913 II, 193; *Frdl.* 11, 1105). — F: 55°. Wenig löslich in Wasser. — Das Quecksilbersalz liefert beim Erhitzen das Anhydrid der  $\alpha$ -[2-Methoxy-6-hydroxymercuri-phenoxy]-propionsäure.

$\iota$ -Oxo-stearinsäure-[2-methoxy-phenylester]  $C_{32}H_{40}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2$ . B. Aus  $\iota$ -Oxo-stearinsäure und Guajacol bei 200° (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 284736; C. 1915 II, 251; *Frdl.* 13, 822). — Krystalle. F: 42°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Reaktion mit  $PCl_5$ : H.-La R.

$\beta$ -Oxy- $\gamma$ -[2-oxy-phenoxy]-propan- $\alpha$ -sulfonsäure, Brenzcatechin-mono- $[\beta$ -oxy- $\gamma$ -sulfo-propyläther]  $C_9H_{10}O_5S = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ . B. Aus der Monokaliumverbindung des Brenzcatechins beim Erhitzen mit dem Natriumsalz der 3-Chlor-2-oxy-propan-sulfonsäure-(1) unter Luftabschluß in wäßr. Lösung (WOLFF, D. R. P. 258473; C. 1913 I, 1482; *Frdl.* 11, 894). — Krystallpulver (aus Wasser oder verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — Gibt mit  $FeCl_3$  eine Blaufärbung, die bald in Braun übergeht. Wird durch Kaliumbichromat-Lösung braun gefärbt.

Brenzcatechin-methyläther- $[\beta$ -diäthylamino-äthyläther]  $C_{18}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$  (S. 781). B. {Bei der Destillation .... (EINHORN, B. 42, 2237); EL., ROTHLAUF, A. 382, 254; EL., D. R. P. 224160; C. 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1090}. — Öl.  $Kp_{10}$ : 148—150°.  $C_{18}H_{21}O_2N + HBr$ . Krystalle (aus Aceton). F: 127—128°.

Brenzcatechin-methyläther- $[\beta$ -oxy- $\gamma$ -dimethylamino-propyläther]  $C_{17}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Glycid-[2-methoxy-phenyläther] beim Erhitzen mit Dimethylamin in Benzol (FOURNEAU, C. 1910 I, 1134; POULENO FRERES, FOURNEAU, D. R. P. 228205; C. 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173). — Krystalle (aus Äther). F: 60—61°. Löslich in Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Petroläther.

Trimethyl - [ $\beta$ -oxy- $\gamma$ -(2-methoxy-phenoxy)-propyl]-ammoniumhydroxyd  $C_3H_3O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . — Jodid  $C_{13}H_{11}O_4N \cdot I$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 114°. Leicht löslich in absol. Alkohol (FOURNEAU, C. 1910 I, 1134; POULENC FRÈRES, Fou., D. R. P. 228205; C. 1910 II, 1790; *Frdl.* 10, 1173).

Aminocessigsäure-[2-methoxy-phenylester]  $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen des Additionsproduktes aus Brenzcatechin-methyläther-jodacetat und Hexamethylentetramin (Ergw. Bd. I, S. 313) mit alkoh. Salzsäure (MANNICH, DRAUZBURG, Ar. 250, 537). —  $C_9H_{11}O_3N + HCl$ . Krystalle. F: 196°. Leicht löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion.

Methandisulfonsäure-bis-[2-methoxy-phenylester], Methionsäure-bis-[2-methoxy-phenylester]  $C_{15}H_{19}O_8S_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2)_2CH_3$ . B. Aus Methionsäuredichlorid und Guajacol (SCHROETER, A. 418, 209). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90°.

Phosphorigsäure-tris-[2-methoxy-phenylester], Tris-[2-methoxy-phenyl]-phosphit, Guajacolphosphit  $C_{21}H_{21}O_6P = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_3P$ . Die von BALLARD (C. 1897 II, 49; D. R. P. 95578; C. 1898 I, 811) aus Guajacol-natrium und  $PCl_3$  erhaltene Verbindung (S. 781) besitzt nach DUPUIS (C. r. 150, 623) nicht diese Konstitution, da beim Glühen 30% in Form einer alkal. Verbindung, wahrscheinlich Natriummetaphosphat, zurückbleiben.

B. Guajacolphosphit bildet sich beim Erhitzen von 100 g Guajacol mit 40 g  $PCl_3$  am Rückflußkühler auf höchstens 160° (DUPUIS, C. r. 150, 623). — Krystalle. F: 59°.  $Kp_{13}$ : 275—280°. Löslich in Äther und Benzol. — Wird durch Wasser in Guajacol und phosphorige Säure zersetzt.

Phosphorigsäure-bis-[2-methoxy-phenylester]-chlorid  $C_{14}H_{14}O_4ClP = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PCl$ . B. Beim Erhitzen von 100 g Guajacol mit 55 g  $PCl_3$  am Rückflußkühler auf 150° (DUPUIS, C. r. 150, 623). — Öl.  $Kp_{13}$ : 235°.  $n_D^{20}$ : 1,586. Löslich in Benzol, Äther und den meisten organischen Lösungsmitteln. — Addiert in stark gekühlter ätherischer Lösung 2 Atome Chlor unter Bildung einer hygroscopischen gelblichen Substanz, die durch Einw. von  $SO_2$  in Bis-[2-methoxy-phenyl]-phosphorsäurechlorid übergeht. Wird durch Wasser sofort in Guajacol, phosphorige Säure und HCl zersetzt.

Phosphorigsäure-[2-methoxy-phenylester]-dichlorid  $C_7H_7O_2Cl_2P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PCl_2$ . B. Man erhitzt 100 g Guajacol mit 150 g  $PCl_3$  am Rückflußkühler auf 115—120°, bis die berechnete Menge HCl abgespalten ist (DUPUIS, C. r. 150, 622). — An der Luft rauchende Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ : 135°.  $n_D^{20}$ : 1,568. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und  $CS_2$ . — Addiert in gekühlter ätherischer Lösung 2 Atome Chlor unter Bildung einer hygroscopischen gelben Substanz, die durch Einw. von  $SO_2$  in 2-Methoxy-phenylphosphorsäuredichlorid übergeht. Wird durch Wasser sofort in Guajacol, phosphorige Säure und HCl zersetzt.

Phosphorsäure-mono-[2-methoxy-phenylester], Mono-[2-methoxy-phenyl]-phosphorsäure, Guajacolphosphorsäure  $C_7H_7O_5P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)_2$  (S. 782). B. Zur Bildung aus 2-Methoxy-phenylphosphorsäuredichlorid nach AUGER, DUPUIS (C. r. 146, 1152) vgl. RICHTER, D. R. P. 237781; C. 1911 II, 1082; *Frdl.* 10, 1099. —  $NaC_7H_7O_5P$ . Krystalle (aus 90%igem Methanol). Krystallisiert aus Wasser mit 2  $H_2O$ . Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Aceton.

Phosphorsäure-bis-[2-methoxy-phenylester], Bis-[2-methoxy-phenyl]-phosphorsäure  $C_{14}H_{15}O_6P = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PO \cdot OH$  (S. 782). B. Aus Guajacol beim Erwärmen mit  $P_2O_5$  auf 110° (DUPUIS, Bl. [4] 7, 846). — Prismen (aus Wasser). —  $KC_{14}H_{14}O_6P + H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

Phosphorsäure-bis-[2-methoxy-phenylester]-chlorid, Bis-[2-methoxy-phenyl]-phosphorsäurechlorid  $C_{14}H_{14}O_5ClP = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O)_2POCl$  (S. 782). B. Aus Phosphorigsäure-bis-[2-methoxy-phenylester]-chlorid durch Anlagern von 1 Mol Chlor und Behandeln des entstandenen Produktes mit  $SO_2$  (DUPUIS, C. r. 150, 623).

Phosphorsäure-[2-methoxy-phenylester]-dichlorid, 2-Methoxy-phenylphosphorsäuredichlorid  $C_7H_7O_3Cl_2P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot POCl_2$  (S. 782). B. Aus Phosphorigsäure-[2-methoxy-phenylester]-dichlorid durch Anlagern von 1 Mol Chlor und Behandeln des entstandenen Produktes mit  $SO_2$  (DUPUIS, C. r. 150, 622).

#### Substitutionsprodukte des Brenzcatechins.

3-Chlor-brenzcatechin  $C_6H_4O_2Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$ . B. In geringer Menge aus Brenzcatechin und 1 Mol Sulfurylchlorid in Äther, neben 4-Chlor-brenzcatechin (WILLSTÄTTER, MÜLLER, B. 44, 2184), in besserer Ausbeute bei der Einw. von äther. Salzsäure auf o-Chinon, neben 4-Chlor-brenzcatechin (W., M.). — Hygroscopische Schuppen (aus Ligroin). F: 46° bis 48°.  $Kp_{11}$ : 110—111°. Sehr wenig löslich in kaltem Petroläther und kaltem Ligroin, sonst leicht löslich. — Zerfließt an der Luft unter Aufnahme von  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser. Gibt bei der

Oxydation mit  $\text{PbO}_2$  in Petroläther 3-Chlor-benzochinon-(1.2). Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine blaugrüne Färbung.

**3-Chlor-brenzcatechin-2-methyläther, 6-Chlor-guajacol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-brenzcatechin-2-methyläther und  $\text{CuCl}$  (JONA, R. A. L. [5] 21 II, 207). — Blättchen. F: 31,5—33°. Löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine grünlige Färbung.

**3-Chlor-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-brenzcatechin-2-methyläther mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (JONA, R. A. L. [5] 21 II, 208). —  $\text{Kp}_{55}$ : 162—165° (korr.). Löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

**3-Chlor-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-brenzcatechin-2-methyläther mit Acetanhydrid und Natriumacetat (JONA, R. A. L. [5] 21 II, 208). —  $\text{Kp}_{55}$ : 179—181° (korr.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

**4-Chlor-brenzcatechin**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{OH}$  (*S.* 783). *B.* Aus Brenzcatechin und 1 Mol Sulfurylchlorid in Äther, neben wenig 3-Chlor-brenzcatechin (PERATONER, G. 28 I, 222; WILLSTÄTTER, MÜLLER, B. 44, 2182). Bei der Einw. von äther. Salzsäure auf o-Chinon, neben 3-Chlor-brenzcatechin (W., M.). — Das im *Hptw.* beschriebene 4-Chlor-brenzcatechin war vermutlich wasserhaltig (W., M.). — Krystallisiert aus wasserhaltigem Äther mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , das erst bei wiederholter Destillation im Vakuum abgegeben wird (W., M.). Die wasserfreie Verbindung existiert anscheinend in zwei Modifikationen vom Schmelzpunkt 90—91° bzw. 59—61° (W., M.).  $\text{Kp}_{10,5}$ : 139—139,5° (W., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Wasser, sehr wenig in Ligroin (W., M.). — Gibt bei der Oxydation mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in absol. Äther bei Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  4-Chlor-benzochinon-(1.2) (W., M.). Bei der Einw. von 1 Mol Sulfurylchlorid in Äther entsteht 4.5-Dichlor-brenzcatechin (PERATONER, G. 28 I, 222; W., M.). Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine smaragdgrüne Färbung (W., M.).

**4-Chlor-brenzcatechin-1-methyläther, 4-Chlor-guajacol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (*vgl. S.* 783). *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-brenzcatechin-1-methyläther und  $\text{CuCl}$  (JONA, POZZI, G. 41 I, 730). — Krystalle. F: 161—163,5°.  $\text{Kp}_{760}$ : 237—239° (korr.). Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther. — Die wäßr. Lösung färbt sich beim Aufbewahren rosa und gibt mit  $\text{FeCl}_3$  Gelbfärbung.

**4-Chlor-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Chlor-guajacol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (*vgl. S.* 783). *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat durch Einw. von  $\text{CuCl}$  und nachfolgende Verseifung mit Kalilauge (JONA, POZZI, G. 41 I, 736). — Krystalle. F: 158—161°.  $\text{Kp}_{760}$ : 241—243°. Flüchtigt mit Wasserdampf.

**4-Chlor-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-brenzcatechin-1-methyläther mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (JONA, POZZI, G. 41 I, 733). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 49—51°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

**4-Chlor-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-brenzcatechin-1-methyläther mit Acetanhydrid und Natriumacetat (JONA, POZZI, G. 41 I, 732). — Blättchen (aus Ligroin). F: 42—44°. Löslich in Ligroin, Benzol, Alkohol, Äther und siedendem Wasser.

**4-Chlor-brenzcatechin-diacetat**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 4-Chlor-brenzcatechin und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (WILLSTÄTTER, MÜLLER, B. 44, 2183). — Öl.  $\text{Kp}_{7,5}$ : 145—147°. Mischbar mit Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

**4.5-Dichlor-brenzcatechin**  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{OH}$  (*S.* 783). Prismen (aus Chloroform und  $\text{CS}_2$ ). F: 116—117° (WILLSTÄTTER, MÜLLER, B. 44, 2184). Reagiert gegen Kalilauge wie ein einwertiges Phenol. — Gibt bei der Oxydation mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Äther 4.5-Dichlor-benzochinon-(1.2). Gibt mit Chlor in Eisessig 3.4.5-Trichlor-brenzcatechin. —  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (aus Wasser). — Verbindung mit Essigsäure  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Prismen (aus Eisessig). Verwittert an der Luft unter Abgabe der Essigsäure.

**3.4.5-Trichlor-brenzcatechin**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{HCl}_3 \cdot \text{OH}$  (*S.* 783). *B.* Aus 4.5-Dichlor-brenzcatechin und Chlor in Eisessig (WILLSTÄTTER, MÜLLER, B. 44, 2185). —  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . F: ca. 106—109°.

**Tetrachlor-brenzcatechin**  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{Cl}_4 \cdot \text{OH}$  (*S.* 784). Verhält sich gegen Alkalilauge wie ein einwertiges Phenol (WILLSTÄTTER, MÜLLER, B. 44, 2186). — Trihydrat  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Beim Umkrystallisieren der Verbindung mit Essigsäure (*S.* 390) oder beim Auflösen von Tetrachlorbrenzcatechin in Alkohol und Versetzen mit viel Wasser (W., M.). Nadeln. F: 94°. Gibt das Krystallwasser im Vakuum über Schwefelsäure oder beim

Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin ab. — Verbindung mit Essigsäure  $C_6H_5O_2Cl_4 + C_6H_5O_2$ . F: 123—124°. Krystallisiert unverändert aus Ligroin. Verwittet an der Luft.

**3-Brom-brenzcatechin-dimethyläther, 3-Brom-veratrol**  $C_6H_5O_2Br = C_6H_3Br(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus diazotiertem 3-Amino-brenzcatechin-dimethyläther und CuBr (SIMONSEN, RAU, Soc. 113, 785). Aus 6-Brom-3-amino-brenzcatechin-dimethyläther beim Diazotieren und Verkothen (S., R.). — Zähes Öl. Kp<sub>25</sub>: 114°. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig 6-Brom-4-nitro-brenzcatechin-dimethyläther.

**4-Brom-brenzcatechin-1-methyläther, 4-Brom-guajacol**  $C_6H_5O_2Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 4-Brom-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat oder Kohlensäure-bis-[5-brom-2-methoxy-phenylester] mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (HINDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, Soc. 111, 941). Aus diazotiertem 4-Amino-brenzcatechin-1-methyläther und CuBr (JONA, R. A. L. [5] 21 II, 204). — Prismen (aus Petroläther). F: 62—65° (J.), 65° (H., K., R.). Kp<sub>25</sub>: 150° (H., K., R.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (H., K., R.), schwer löslich in Wasser (J.). — Liefert mit Brom in Eisessig 3,4 (oder 4,5)-Dibrom-brenzcatechin-1-methyläther (H., K., R.). Bei der Einw. von Salpetersäure in Eisessig auf 4-Brom-brenzcatechin-1-methyläther in  $CCl_4$  entsteht 4-Brom-3,5-dinitro-brenzcatechin-1-methyläther (H., K., R.). Gibt mit  $FeCl_3$  in Alkohol eine blaugrüne Färbung (H., K., R.; J.).

**4-Brom-brenzcatechin-1,2-dimethyläther, 4-Brom-veratrol**  $C_6H_5O_2Br = C_6H_3Br(O \cdot CH_3)_2$  (S. 784). B. Beim Kochen von 4-Brom-brenzcatechin-1-methyläther mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (JONA, R. A. L. [5] 21 II, 205). Beim Diazotieren von 4 (oder 5)-Brom-3-amino-brenzcatechin-dimethyläther und Verkothen (SIMONSEN, RAU, Soc. 113, 786). — Strohgelbe Flüssigkeit. Erstarrt nicht bis —16°; löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser (J.). — Gibt beim Nitrieren 5-Brom-4-nitro-veratrol (GASPARI, G. 26 II, 231; JONES, ROBINSON, Soc. 111, 916; S., RAU).

**4-Brom-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther**  $C_6H_5O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 4-Brom-brenzcatechin-1-methyläther mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (JONA, R. A. L. [5] 21 II, 205). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58—60,5°.

**4-Brom-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat**  $C_6H_5O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat und 1 Mol Brom in Chloroform (HINDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, Soc. 111, 941). Beim Kochen von 4-Brom-brenzcatechin-1-methyläther mit Acetanhydrid und Natriumacetat (JONA, R. A. L. [5] 21 II, 205). — Blättchen (aus Petroläther). F: 62—63° (H., K., R.), 63—65° (J.). Kp<sub>25</sub>: 164—165° (H., K., R.). Leicht löslich in Alkohol (H., K., R.).

**Kohlensäure-äthylester-[5-brom-2-methoxy-phenylester]**  $C_{10}H_{10}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von 4-Brom-brenzcatechin-1-methyläther mit Chlorameisensäureäthylester und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade (JONA, R. A. L. [5] 21 II, 206). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 46—49°.

**Kohlensäure-bis-[5-brom-2-methoxy-phenylester]**  $C_{16}H_{14}O_6Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Guajacolcarbonat (S. 386) und 2 Mol Brom in Chloroform (HINDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, Soc. 111, 941). — Nadeln (aus Chloroform). F: 179—180°. Schwer löslich.

**3,4 (oder 4,5)-Dibrom-brenzcatechin-1-methyläther, 3,4 (oder 4,5)-Dibrom-guajacol**  $C_6H_5O_2Br_2 = HO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot O \cdot CH_3$  (vgl. S. 785). B. Aus 4-Brom-brenzcatechin-1-methyläther und Brom in Eisessig (HINDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, Soc. 111, 942). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 95°. — Gibt mit  $FeCl_3$  in alkoh. Lösung Grünfärbung.

**4,5-Dibrom-brenzcatechin-dimethyläther, 4,5-Dibrom-veratrol**  $C_6H_5O_2Br_2 = C_6H_3Br_2(O \cdot CH_3)_2$  (vgl. S. 785). B. Aus diazotiertem 5-Brom-4-amino-brenzcatechin-dimethyläther und CuBr (SIMONSEN, RAU, Soc. 113, 787; vgl. JONES, ROBINSON, Soc. 111, 913). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92° (S., R.), 92—93° (J., R.).

**3,4,5-Tribrom-brenzcatechin-1 (oder 2)-methyläther, 3,4,5 (oder 4,5,6)-Tribrom-guajacol**  $C_6H_5O_2Br_3 = HO \cdot C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 786).  $KC_6H_5O_2Br_3 + H_2O(?)$ . B. Aus 3,4,5-Tribrom-brenzcatechin-1 (oder 2)-methyläther und KOH in wasserfreiem Aceton (TORREY, HUNTER, Am. Soc. 33, 201). Gelbe Schuppen. Zersetzt sich beim Erhitzen. Die gelbe Lösung in Aceton wird auf Zusatz von Wasser farblos. —  $AgC_6H_4O_2Br_3$ . Weiß.

**Tetrabrombrenzcatechin-monomethyläther, Tetrabromguajacol**  $C_6H_5O_2Br_4 = HO \cdot C_6H_2Br_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 786). Silbersalz: TORREY, HUNTER, Am. Soc. 33, 202.

**4-Jod-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Jod-guajacol (Guajadol)**  $C_6H_5O_2I = HO \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$  (S. 787). Verhalten im menschlichen und tierischen Organismus: SIMON, C. 1914 I, 166.

**4-Jod-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Jod-veratrol**  $C_6H_5O_2I = C_6H_3I(O \cdot CH_3)_2$  (S. 787). B. Beim Schütteln von Veratrol mit 1 Atom Jod und Quecksilberoxyd in Alkohol

(SEER, KARL, *M.* 34, 647). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 35°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre auf 260° 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-diphenyl.

Glycerin-*a*-[5-jod-2-methoxy-phenyläther] C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>I = CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I·O·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·OH. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des 4-Jod-brenzcatechin-1-methyläthers mit Glycerin-*a*-monochlorhydrin in Alkohol (BRENNANS, *Bl.* [4] 13, 533). — Nadeln (aus Benzol). F: 109°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Jod-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>I = CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I·O·CO·CH<sub>3</sub>. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf 4-Jod-brenzcatechin-2-methyläther (MAMELI, s. bei SIMON, *Arch. Farm. speriment.* 17 [1914], 263). — Nelkenartig riechende Krystalle (aus Alkohol). F: 61—62°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Verhalten im menschlichen und tierischen Organismus: *S.*, *C.* 1914 I, 2192.

5(P)-Chlor-4-jod-brenzcatechin-dimethyläther, 5(P)-Chlor-4-jod-veratrol C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>ClI = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>ClI(O·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus diazotiertem 5(?)-Chlor-4-amino-brenzcatechin-dimethyläther und Kaliumjodid (SEER, KARL, *M.* 34, 645). — Nadelchen (aus verd. Methanol). F: 69—70°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre im Rohr auf 270° bis 280° 6.6(?)'-Dichlor-3.4.3'.4'-tetramethoxy-diphenyl. Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Aufbewahren allmählich, beim Erwärmen schnell grün.

4.5-Dijod-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5-Dijod-veratrol C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>I<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I<sub>2</sub>(O·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ist wohl identisch mit der von BRÜGGMANN (*J. pr.* [2] 53, 252) als x.x-Dijod-brenzcatechin-dimethyläther (*S.* 787) beschriebenen Verbindung (ROBINSON, *Soc.* 109, 1086). — *B.* Beim Erhitzen von Veratrol mit Chlorjod in Eisessig (*R.*). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. — Gibt in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) 5-Jod-4-nitro-veratrol.

3-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther, 3-Nitro-guajacol C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N = HO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)·O·CH<sub>3</sub> (*S.* 788). *B.* Als Hauptprodukt beim Nitrieren von Guajacol mit rauchender Salpetersäure in Äther, neben 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther und 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther (KLEMENC, *M.* 33, 704). In geringer Menge beim Kochen von 5-Nitro-veratrumsäure mit Anilin, neben 5-Nitro-vanillinsäure (*K.*, *M.* 33, 387). — Gelbe Nadeln (sublimiert) von phenolartigem Geruch. F: 62°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Petroläther. — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig in der Wärme 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther.

3-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N = CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)·O·CO·CH<sub>3</sub>. *B.* Aus 3-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (KLEMENC, *M.* 33, 706). — Blättchen (aus Benzin). F: 40°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Benzin.

4-Nitro-brenzcatechin C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N = HO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)·OH (*S.* 788). *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther mit gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure (CARDWELL, ROBINSON, *Soc.* 107, 258). Beim Erhitzen von 4-Nitro-brenzcatechin-carbonat (*Syst. No.* 2742) mit Wasser (*J. D. RIEDEL*, *D. R. P.* 264012; *C.* 1913 II, 1181; *Frdl.* 11, 192). — Zersetzt sich bei 176° (*R.*). — Monokaliumsalz. Rote Krystalle (*C.*, *R.*).

4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther, 4-Nitro-guajacol C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N = HO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)·O·CH<sub>3</sub> (*S.* 788). *B.* Aus dem Monokaliumsalz des 4-Nitro-brenzcatechins beim Erhitzen mit Methyljodid in Alkohol im Rohr auf 100° (CARDWELL, R. ROBINSON, *Soc.* 107, 258). Beim Erhitzen von 4-Nitro-brenzcatechin-dimethyläther mit gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure auf 98° (*C.*, *R.*, *Soc.* 107, 257). Beim Erhitzen von 4-Nitro-1.2-methylen-dioxy-benzol mit Natriummethylat in Methanol (*G. M. ROBINSON*, *R. ROBINSON*, *Soc.* 111, 932). — Liefert bei der Einw. von Brom in Essigsäure 3-Brom-4-nitro-brenzcatechin-1-methyläther (JONES, R. ROBINSON, *Soc.* 111, 917). Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig 3.4- und 4.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther (POLLECOFF, R. ROBINSON, *Soc.* 113, 650). Die Lösung in verd. Kalilauge ist orange (*C.*, *R.*). — Natriumsalz. Orangefarbene Nadeln (aus 85%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, verbrennt explosionsartig bei Berührung mit einer Flamme (JACOBS, HEDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2194).

4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Nitro-guajacol C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N = HO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)·O·CH<sub>3</sub> (*S.* 788). *B.* Beim Nitrieren von Guajacol mit rauchender Salpetersäure in Äther, neben 3-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther und 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther (KLEMENC, *M.* 33, 705). Aus 4-Nitro-brenzcatechin-dimethyläther beim Kochen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (CARDWELL, ROBINSON, *Soc.* 107, 258) oder besser beim Kochen mit 10%iger wäßr. Kalilauge (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* 113, 647). Aus 5-Nitro-2-oxo-3-methoxy-benzoesäure beim Kochen mit Anilin (*K.*, *M.* 35, 99). — Die Lösung in verd. Kalilauge ist orangegelb (*C.*, *R.*). Liefert beim Bromieren 6-Brom-4-nitro-brenzcatechin-2-methyläther (ROBINSON, *Priv.-Mitt.*). Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) (*P.*, *R.*) oder von rauchender Salpetersäure in Eisessig in der Wärme (*K.*) 3.5-Dinitro-guajacol. Gibt beim Erwärmen mit gesätt. Bromwasserstoffsäure 4-Nitro-brenzcatechin (*C.*, *R.*).



**4-Nitro-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Nitro-veratrol**  $C_8H_6O_4N = C_6H_3(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$  (S. 789). B. Bei der Einw. von verd. Salpetersäure auf Veratrol in der Kälte (CARDWELL, ROBINSON, Soc. 107, 256). Aus diazotiertem 5-Nitro-3-amino-brenzcatechin-dimethyläther (GIBSON, SIMONSEN, RAU, Soc. 111, 76) oder 5-Nitro-4-amino-brenzcatechin-dimethyläther (SIMONSEN, RAU, Soc. 113, 27) beim Verkochen. — Bei der Reduktion mit Zinn und konz.  $SnCl_2$ -Lösung entsteht je nach den Bedingungen 4-Amino-veratrol oder 5(?)-Chlor-4-amino-veratrol als Hauptprodukt (MOUREU, C. r. 122, 477; Bl. [3] 15, 647; HEINTSCH, M. 15, 232; SEER, KARL, M. 34, 637, 644). 4-Nitro-veratrol liefert beim Erhitzen mit Brom in Chloroform im Rohr auf 100° 6-Brom-4-nitro-brenzcatechin-2-methyläther und 6-Brom-4-nitro-veratrol (JONES, ROBINSON, Soc. 111, 917; ROB., Priv.-Mitt.). Gibt beim Erhitzen mit gesätt. Bromwasserstoffsäure 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther (C., R.). Beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung entsteht 4-Azoxy-veratrol (G. M. ROBINSON, Soc. 111, 114), mit wäßr. Kalilauge 5-Nitro-guajacol (POLLECOFF, ROB., Soc. 113, 647); mit wäßrig-methylalkoh. Kalilauge bilden sich die beiden Verbindungen nebeneinander (C., R.; vgl. P., ROB.).

S. 789, Z. 12 v. o. streiche die Worte „fast quantitativ . . . A. 293, 189“.

**4-Nitro-brenzcatechin-1-äthyläther**  $C_8H_6O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 4-Nitro-brenzcatechin-diäthyläther mit Bromwasserstoff-Eisessig (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, Soc. 111, 934). Beim Verseifen des Benzoats des 4-Nitro-brenzcatechin-1-äthyläthers mit siedender, wäßrig-alkoholischer Kalilauge (R., R., Soc. 111, 933). Beim Erhitzen von 4-Nitro-1,2-methylenedioxy-benzol mit Natriumäthylat in Alkohol (R., R., Soc. 111, 932). — Hellgelbe Prismen (aus verd. Methanol). F: 113—114°. Löslich in Sodalösung mit orangeroter Farbe.

**4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat**  $C_8H_6O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 789). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei 15° entstehen 3,4-Dinitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat (isoliert als 3,4-Dinitro-brenzcatechin-dimethyläther) und 4,5-Dinitro-brenzcatechin-methyläther-acetat (isoliert als 4,5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther) (POLLECOFF, ROBINSON, Soc. 113, 648).

**Kohlensäure-bis-[5-nitro-2-methoxy-phenylester]**  $C_{15}H_{12}O_9N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Guajacolcarbonat (S. 386) und Salpetersäure (D: 1,42) bei 0° (POLLECOFF, ROBINSON, Soc. 113, 648). — Nadeln (aus Methanol). F: 133°. Ziemlich schwer löslich. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur Kohlensäure-bis-[3,5-dinitro-2-methoxy-phenylester].

**4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-O-essigsäure, 5-Nitro-2-methoxy-phenoxyessigsäure**  $C_8H_6O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht aus dem Natriumsalz des 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläthers beim Erhitzen mit Chloressigsäureäthylester auf 150—160° und liefert beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 5-Nitro-2-methoxy-phenoxyessigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, Am. Soc. 39, 2194). — Cremefarbene Prismen (aus 95%igem Alkohol). Sublimiert oberhalb 150°. F: 184,5° bis 186° (korr.). Sehr wenig löslich in der Kälte in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol.

**Äthylester**  $C_{11}H_{10}O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. bei der Säure. — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 84,5—85° (korr.). Schwer löslich in der Kälte in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Toluol (JACOBS, HEIDELBERGER, Am. Soc. 39, 2194).

**3 (oder 4)-Nitro-brenzcatechin-O,O-diessigsäure, 3 (oder 4)-Nitro-brenzcatechin-diglykolsäure**  $C_{10}H_6O_8N = C_6H_3(NO_2)(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Eintragen von Brenzcatechindiglykolsäure in konz. Salpetersäure bei 25° (JACOBS, HEIDELBERGER, Am. Soc. 39, 2216). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 181—183° (korr.). Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol  $H_2O$ . Schwer löslich in der Kälte.

**5-Chlor-4-nitro-brenzcatechin-2-methyläther (?), 4-Chlor-5-nitro-guajacol (?)**  $C_8H_5O_4NCl = HO \cdot C_6H_3Cl(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$  (?). B. Man diazotiert 4,5-Dinitro-3-amino-veratrol mit  $NaNO_2$  in einem Essigsäure-Salzsäure-Gemisch und verkocht das Reaktionsgemisch mit Alkohol (GIBSON, SIMONSEN, RAU, Soc. 111, 72, 82). — Bräunliche Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 161—162°.

**3-Brom-4-nitro-brenzcatechin-1-methyläther, 3-Brom-4-nitro-guajacol**  $C_8H_5O_4NBr = HO \cdot C_6H_3Br(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . Ist identisch mit x-Brom-4-nitro-brenzcatechin-1-methyläther (S. 790) (ROBINSON, Priv.-Mitt.). — B. Aus 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther und Brom in Eisessig (JONES, ROBINSON, Soc. 111, 917). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 150°. Löslich in Sodalösung mit roter Farbe.

**3-Brom-4-nitro-brenzcatechin-dimethyläther, 3-Brom-4-nitro-veratrol**  $C_8H_5O_4NBr = C_6H_3Br(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 3-Brom-4-nitro-brenzcatechin-1-methyläther durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (JONES, ROBINSON, Soc. 111, 917).

— Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure 3-Brom-4,5-dinitro-veratrol.

**5-Brom-4-nitro-brenzcatechin-dimethyläther**, **5-Brom-4-nitro-veratrol**  $C_8H_5O_2NBr = C_6H_3Br(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$ . Ist identisch mit der von GASPARI (*G.* 26 II, 231) (*Hptw. Bd. VI, S. 790*) als 4-Brom-*x*-nitro-brenzcatechin-dimethyläther beschriebenen Verbindung (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 903, 916). — B. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 6-Brom-3,4-dimethoxy-benzoesäure (J., R.). — F: 123° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 786). — Liefert bei der Einw. von kalter rauchender Salpetersäure 5-Brom-3,4-dinitro-veratrol (J., R.).

**6-Brom-4-nitro-brenzcatechin**  $C_8H_5O_2NBr = HO\cdot C_6H_3Br(NO_2)\cdot OH$ . Ist identisch mit der von COUSIN (*A. ch.* [7] 13, 503) (*Hptw. Bd. VI, S. 790*) als *x*-Brom-4-nitro-brenzcatechin beschriebenen Verbindung (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 918; R., Priv.-Mitt.; SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 785).

**6-Brom-4-nitro-brenzcatechin-2-methyläther**, **3-Brom-5-nitro-guajacol**  $C_7H_5O_2NBr = HO\cdot C_6H_3Br(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$  (*S. 790*). B. Beim Bromieren von 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther (ROBINSON, Priv.-Mitt.). Aus 4-Nitro-veratrol beim Erhitzen mit Brom und Chloroform im Rohr auf 100°, neben wenig 6-Brom-4-nitro-brenzcatechin-dimethyläther (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 917; R., Priv.-Mitt.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 150—152° (teilweise Zersetzung).

**6-Brom-4-nitro-brenzcatechin-dimethyläther**, **6-Brom-4-nitro-veratrol**  $C_8H_5O_2NBr = C_6H_3Br(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$ . Ist identisch mit der von COUSIN (*A. ch.* [7] 13, 504) (*Hptw. Bd. VI, S. 790*) als *eso*-Brom-4-nitro-veratrol beschriebenen Verbindung (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 906, 917; R., Priv.-Mitt.; SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 785). — B. Aus 3-Brom-veratrol durch Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (S., R.). In geringer Menge aus 4-Nitro-veratrol beim Erhitzen mit Brom und Chloroform im Rohr auf 100°, neben 6-Brom-4-nitro-brenzcatechin-2-methyläther (J., R.). Aus 6-Brom-4-nitro-brenzcatechin-2-methyläther bei der Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (J., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113° (J., R.; S., R.).

***x*-Brom-4-nitro-brenzcatechin**  $C_8H_5O_2NBr = HO\cdot C_6H_3Br(NO_2)\cdot OH$  (*S. 790*). Ist als 6-Brom-4-nitro-brenzcatechin erkannt worden (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 918; R., Priv.-Mitt.; SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 785).

***x*-Brom-4-nitro-brenzcatechin-1-methyläther**, ***eso*-Brom-4-nitro-guajacol**  $C_7H_5O_2NBr = HO\cdot C_6H_3Br(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$  (*S. 790*). Ist identisch mit der von JONES, ROBINSON (*Soc.* 111, 917) als 3-Brom-4-nitro-brenzcatechin-1-methyläther beschriebenen Verbindung (ROBINSON, Priv.-Mitt.).

***x*-Brom-4-nitro-brenzcatechin-dimethyläther**, ***eso*-Brom-4-nitro-veratrol**  $C_8H_5O_2NBr = C_6H_3Br(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$  (*S. 790*). Ist als 6-Brom-4-nitro-brenzcatechin-dimethyläther erkannt worden (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 906, 918; SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 785).

**4-Brom-*x*-nitro-brenzcatechin-dimethyläther**, **4-Brom-*eso*-nitro-veratrol**  $C_8H_5O_2NBr = C_6H_3Br(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$  (*S. 790*). Ist als 6-Brom-4-nitro-veratrol erkannt worden (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 903, 916).

**5-Jod-4-nitro-brenzcatechin-dimethyläther**, **5-Jod-4-nitro-veratrol**  $C_8H_5O_2NI = C_6H_3I(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4,5-Dijod-veratrol und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (ROBINSON, *Soc.* 109, 1087). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. — Liefert bei der Einw. von 70%iger Salpetersäure 4,5-Dinitro-veratrol.

**3,4-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther**, **3,4-Dinitro-guajacol**  $C_7H_5O_2N_2 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ . B. Aus 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther in Eisessig und Salpetersäure (D: 1,42), neben 4,5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* 113, 650). — Gelbliche Prismen (aus Toluol). Färbt sich bei 200° orange, zersetzt sich lebhaft bei 208°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Natriumsalz. Orange-farbene Nadeln.

**3,4-Dinitro-brenzcatechin-dimethyläther**, **3,4-Dinitro-veratrol**  $C_8H_5O_2N_2 = C_6H_3(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$ . B. Aus 3-Nitro-veratrol und Salpetersäure (D: 1,42) bei Zimmer-temperatur (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 911; POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* 113, 651). Aus 3,4-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther, Dimethylsulfat und  $Na_2CO_3$  in siedendem Xylol (P., R.). — Nadeln (aus Methanol). F: 91° (P., R.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (J., R.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure und folgenden Kondensation mit Phenanthrenchinon 5,6-Dimethoxy-1,2;3,4-di-benzo-phenazin (Syst. No. 3544).

**3.4-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat**  $C_8H_6O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125° (POLLECOFF, ROBINSON, Soc. 113, 651).

**3.5-Dinitro-brenzcatechin**  $C_6H_4O_6N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$  (S. 791). B. Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther mit 30%iger Salzsäure auf 145—150° (REVERDIN, MELDOLA, J. pr. [2] 88, 793; Bl. [4] 13, 987; Soc. 103, 1489). — Erhöht die elektrische Leitfähigkeit der Borsäure (BÖESEKEN, R. 34, 275).

**3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther**, **3.5-Dinitro-guajacol**  $C_7H_6O_6N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 791). B. Aus Guajacol und Salpetersäure (D: 1,395) in Eisessig (BORSCHKE, B. 50, 1347). Aus 3-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther oder 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig in der Wärme (KLEMENC, M. 33, 707). Aus 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther und Salpetersäure (D: 1,42) (POLLECOFF, ROBINSON, Soc. 113, 648). Aus Vanillinsäure und 8%iger Salpetersäure im Rohr bei 48°, neben 5-Nitro-vanillinsäure (K., M. 35, 93). Beim Verkothen von diazotiertem 3.5-Dinitro-4-amino-brenzcatechin-1-methyläther mit Alkohol (REVERDIN, MELDOLA, J. pr. [2] 88, 792; Bl. [4] 13, 986; Soc. 103, 1489). — Gibt beim Erhitzen mit 30%iger Salzsäure im Rohr auf 145—150° 3.5-Dinitro-brenzcatechin (R., M.). Gibt beim Erwärmen mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Diäthylanilin auf dem Wasserbad Methyl-[2-chlor-3.5-dinitro-phenyl]-äther und den p-Toluolsulfonsäureester des 3.5-Dinitro-guajacols (B.). —  $Ba(C_6H_3O_6N_2)_2 + 4H_2O$ . Gelbbraune Nadeln (aus Wasser) (R., M.).

**3.5-Dinitro-brenzcatechin-2-methyläther**, **4.6-Dinitro-guajacol**  $C_7H_6O_6N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Kohlensäure-bis-[3.5-dinitro-2-methoxy-phenylester] mit wäßrig-alkoholischer  $Na_2CO_3$ -Lösung (POLLECOFF, ROBINSON, Soc. 113, 649). — Gelbliche Nadeln (aus  $CS_2$ ). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, weniger in Benzol, Chloroform und  $CS_2$ . — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) 3.4.6-Trinitro-brenzcatechin-1-methyläther. — Natriumsalz. Orangefarbene Nadeln.

**3.5-Dinitro-brenzcatechin-dimethyläther**, **3.5-Dinitro-veratrol**  $C_8H_6O_6N_2 = C_6H_3(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$  (S. 791). B. Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläthers (MELDOLA, REVERDIN, Soc. 103, 1489). Aus 3.5-Dinitro-brenzcatechin-2-methyläther durch Behandeln mit Dimethylsulfat und alkoh. Kalilauge oder besser mit Dimethylsulfat und  $Na_2CO_3$  in siedendem Xylol (POLLECOFF, ROBINSON, Soc. 113, 650). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102° (P., R.).

**3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-äthyläther**  $C_7H_6O_6N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3.5-Dinitro-4-amino-brenzcatechin-1-äthyläther beim Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff (REVERDIN, FÜRSTENBERG, Bl. [4] 13, 680; J. pr. [2] 88, 327). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz. Braungelbe Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser.

**3.5-Dinitro-brenzcatechin-diäthyläther**  $C_{10}H_{12}O_6N_2 = C_6H_3(NO_2)_2(O \cdot C_2H_5)_2$  (S. 791). B. Aus dem Silbersalz des 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-äthyläthers beim Erhitzen mit alkoh. Äthyljodid-Lösung im Rohr auf 100° (REVERDIN, FÜRSTENBERG, Bl. [4] 13, 680; J. pr. [2] 88, 328). — F: 94—95° (BLANKSMA, s. bei R., F.).

**Kohlensäure-bis-[3.5-dinitro-2-methoxy-phenylester]**  $C_{15}H_{10}O_{13}N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Kohlensäure-bis-[5-nitro-2-methoxy-phenylester] und Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur (POLLECOFF, ROBINSON, Soc. 113, 649). — Nadeln (aus Benzol). F: 148°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

**4.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther**, **4.5-Dinitro-guajacol**  $C_7H_6O_6N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther in Eisessig unter Kühlung, neben 3.4-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther (POLLECOFF, ROBINSON, Soc. 113, 652). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat bei 15° und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (P., R., Soc. 113, 648). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 172°.

**4.5-Dinitro-brenzcatechin-dimethyläther**, **4.5-Dinitro-veratrol**  $C_8H_6O_6N_2 = C_6H_3(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$  (S. 792). B. Bei der Einw. von 70%iger Salpetersäure auf 5-Jod-4-nitro-veratrol (ROBINSON, Soc. 109, 1087). Aus 3.4-Dimethoxy-acetophenon und konz. Salpetersäure unter Kühlung (HARDING, Soc. 105, 2795). Aus 4.5-Dinitro-3-amino-veratrol durch Diazotieren, Verkothen mit Alkohol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Dimethylsulfat in alk. Lösung (GIBSON, SIMONSEN, RAT, Soc. 111, 81). — F: 127—128° (G., S., R.), 129° (Ro.), 130,5° (JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 137), 131—132° (H.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,3164; D<sub>4</sub><sup>30</sup>: 1,2948; D<sub>4</sub><sup>40</sup>: 1,2726 (J.). Oberflächenspannung zwischen 130,8° (41,0 dyn/cm) und 208° (31,5 dyn/cm): J. — Beim Einleiten von  $H_2S$  in eine Lösung von 4.5-Dinitro-veratrol in heißem wäßrig-alkoholischem Ammoniak entsteht eine Verbindung  $C_{16}H_{10}O_6N_4S$  (S. 395) (JONES, ROBINSON, Soc. 111, 925).

Verbindung  $C_{16}H_{10}O_6N_4S$ . *B.* Beim Einleiten von  $H_2S$  in eine Lösung von 4.5-Dinitro-veratrol in heißem wäßrig-alkoholischem Ammoniak (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 925). — Orangefarbene Prismen (aus Xylol). *F*: 219°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

Verbindung  $C_{16}H_{10}O_6N_4S$ . *B.* Bei der Reduktion der Verbindung  $C_{16}H_{10}O_6N_4S$  (s. o.) mit Zinn, Salzsäure und Essigsäure in der Hitze (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 925). — Blättchen (aus Toluol). *F*: 114°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Läßt sich diazotieren. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich. Die wäßr. Lösung gibt mit  $FeCl_3$  eine tiefblaue Färbung.

4.5-Dinitro-brenzcatechin-diäthyläther  $C_{10}H_{12}O_6N_2 = C_6H_3(NO_2)_2(O \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-brenzcatechin-diäthyläther und Salpetersäure (D: 1,42) in der Wärme (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* 111, 933 Anm.). — Citronengelbe, glimmerartige Platten (aus Alkohol). *F*: 113°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Liefert mit Salpeterschwefelsäure 3.4.5-Trinitro-brenzcatechin-diäthyläther.

4.5-Dinitro-brenzcatechin-methyläther-acetat  $C_6H_5O_6N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Methanol). Sintert bei 114°; *F*: 123—124° (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* 113, 652).

5-Brom-3.4-dinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 5-Brom-3.4-dinitro-veratrol  $C_8H_7O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$ . Ist identisch mit der von GASPARI (*G.* 26 II, 231) (*Hptw.* Bd. VI, S. 792) als 4-Brom-x-x-dinitro-brenzcatechin-dimethyläther beschriebenen Verbindung (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 916, 928). — *B.* Aus 5-Brom-4-nitro-veratrol durch Einw. von kalter rauchender Salpetersäure (J., R., *Soc.* 111, 916). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Salzsäure-Essigsäure und folgenden Kondensation mit Phenanthrenchinon 8-Brom-5.6-dimethoxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin (Syst. No. 3544) (J., R., *Soc.* 111, 928).

4-Brom-3.5-dinitro-brenzcatechin-1-methyläther, 4-Brom-3.5-dinitro-guajacol  $C_7H_5O_6N_2Br = HO \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Brom-brenzcatechin-1-methyläther in  $CCl_4$  und Salpetersäure in Eisessig (HINDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, *Soc.* 111, 942). — Fast farblose Prismen (aus verd. Alkohol). *F*: 182—184° (Zers.). Die Lösungen in Wasser und in Alkohol sind gelb. — Natriumsalz. Orange gelbe Nadeln (aus Wasser).

4-Brom-3.5-dinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Brom-3.5-dinitro-veratrol  $C_8H_7O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Brom-3.5-dinitro-brenzcatechin-1-methyläther, Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in siedendem Nitrobenzol (HINDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, *Soc.* 111, 943). — Nadeln (aus Methanol). *F*: 102—103°. — Liefert bei längerem Erhitzen mit viel überschüssigem methylalkoholisch-wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 100° 3.5-Dinitro-2.4-diamino-anisol.

3-Brom-4.5-dinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 3-Brom-4.5-dinitro-veratrol  $C_8H_7O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 3-Brom-4-nitro-veratrol und rauchender Salpetersäure (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 924). Beim Kochen von 5-Brom-6-nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure (J., R.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 121°.

4-Brom-x-x-dinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Brom-eso-dinitro-veratrol  $C_8H_7O_6N_2Br = C_6HBr(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$  (S. 792). Ist von JONES, ROBINSON (*Soc.* 111, 916, 928) als 5-Brom-3.4-dinitro-brenzcatechin-dimethyläther erkannt worden.

3.4.5-Trinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 3.4.5-Trinitro-veratrol  $C_6H_3O_6N_3 = C_6H(NO_2)_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 792). *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure auf dem Wasserbad (KLEMENC, *M.* 32, 458), auf 5-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure bei Zimmertemperatur (K., *M.* 33, 389), auf 3.4-Dimethoxy-phthalsäure bei 60° (K., *M.* 31, 740; 32, 457). — *F*: 144—145° (K.). — Liefert bei der Einw. von Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung 5.6-Dinitro-oxhydrochinon-trimethyläther und wenig 3.5-Dinitro-oxhydrochinon-trimethyläther (BLANKSMA, *R.* 24, 318; *C.* 1912 II, 339).

3.4.5-Trinitro-brenzcatechin-diäthyläther  $C_{10}H_{12}O_6N_3 = C_6H(NO_2)_3(O \cdot C_2H_5)_2$  (S. 792). *B.* Aus 4.5-Dinitro-brenzcatechin-diäthyläther und Salpeterschwefelsäure (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* 111, 934 Anm.). — *F*: 122°. — Liefert bei der Einw. von Natriummethylat in Alkohol 5.6-Dinitro-oxhydrochinon-triäthyläther (BLANKSMA, *R.* 24, 319; *C.* 1912 II, 339).

3.4.6-Trinitro-brenzcatechin-1-methyläther, 3.4.6-Trinitro-guajacol  $C_7H_5O_6N_3 = HO \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3.5-Dinitro-brenzcatechin-2-methyläther und Salpetersäure (D: 1,42) unter Kühlung (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* 113, 653). — Gelbe Prismen (aus Chloroform). *F*: 129° (Zers.). Die Lösung in Wasser ist gelb. — Explodiert schwach beim Erhitzen im Rohr. Färbt Wolle und Seide gelb.

**3.4.6-Trinitro-brenzcatechin-dimethyläther, 3.4.6-Trinitro-veratrol**  $C_8H_6O_6N_3 = C_6H(NO_2)_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 3.4.6-Trinitro-brenzcatechin-1-methyläther, Dimethylsulfat und  $Na_2CO_3$  in siedendem Xylol (POLLECOFF, ROBINSON, Soc. 113, 654). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Essigester, schwer in Chloroform, Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Aceton ist gelb. — Beim Kochen mit  $Na_2SO_3$ -Lösung wird eine Nitrogruppe durch den Sulfonsäure-Rest ersetzt. Liefert beim Kochen mit methylalkoholisch-wäßrigem Ammoniak 3.5-Dinitro-2.6-diamino-anisol, beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 4.6-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther.

*Schwefelanaloga des Brenzcatechins und ihre Derivate.*

**Dimethyl-[2-methoxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd**  $C_8H_{10}O_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das methylschwefelsäure Salz entsteht bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Bleisalz des 2-Methoxy-thiophenols (KEHRMANN, SAVA, B. 45, 2899). — Sirup. — Chlorid. Krystalle. —  $C_8H_9OS \cdot I$ . Gelbliche Krystalle (aus Wasser). —  $C_8H_9OS \cdot Cl + HgCl_2$ . Prismen. F: 121—122°. —  $2C_8H_9OS \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelblich-rosa Krystalle. Fast unlöslich in Wasser.

**Dimethyl-[2-äthoxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd**  $C_{10}H_{12}O_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das methylschwefelsäure Salz entsteht bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Bleisalz des 2-Äthoxy-thiophenols (KEHRMANN, SAVA, B. 45, 2899, 2901). — Bildet an der Luft ein Carbonat, das beim Kochen in wäßr. Lösung unangenehm riechende, mit Wasserdampf flüchtige Krystalle vom Schmelzpunkt 30—31° liefert. —  $C_{10}H_{11}OS \cdot I$ . Nadelchen (aus Wasser). F: 91°. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $C_{10}H_{11}OS \cdot ClO_4$ . Nadeln. F: 140—141°. —  $C_{10}H_{11}OS \cdot Cl + HgCl_2$ . Krystalle. F: 142—143° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. —  $2C_{10}H_{11}OS \cdot Cl + PtCl_4$ . Rötlichgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser. — Ferricyanid. Gelbe Nadeln. F: 116° (Zers.). — Pikrat. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 140—141°.

**2-Oxy-diphenylsulfid**  $C_{12}H_{10}OS = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Beim Verkochen von diazotiertem 2-Amino-diphenylsulfid (BOURGEOIS, HUBER, R. 31, 31). — Phenolartig riechende, zähe, gelbliche Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 219°.

**Bis-[2-oxy-phenyl]-sulfon, 2.2'-Dioxy-diphenylsulfon**  $C_{12}H_{10}O_4S = (HO \cdot C_6H_4)_2SO_2$  (S. 794).

S. 794, Zeile 19—20 v. o. streiche: „Durch Verkochen .... (HEFELMANN, J. 1885, 1591)“. Z. 22 v. o. streiche: „179° (H.)“.

**[2-Methoxy-phenylsulfon]-aceton**  $C_{10}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus dem Natriumsalz der o-Anisolsulfonsäure und Chloraceton (TRÖGER, BECK, J. pr. [2] 87, 293). — Prismatische Nadeln (aus Ligroin). F: 65°. Leicht löslich in Natronlauge.

**Oxim**  $C_{10}H_{12}O_4NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$ . Prismen (aus verd. Alkohol). F: 160,5° (TRÖGER, BECK, J. pr. [2] 87, 294).

**[2-Methoxy-phenylsulfon]-dichloressigsäurenitril**  $C_8H_7O_2NCl_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CCl_2 \cdot CN$ . B. Aus [2-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäurenitril und der berechneten Menge Chlorkalk in Eisessig (TRÖGER, KROSEBERG, J. pr. [2] 87, 76). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. — Gibt beim Erhitzen mit benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol [2-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäurenitril (TRÖGER, MÜLLER, Ar. 252, 38).

**[2-Methoxy-phenylsulfon]-dibromessigsäurenitril**  $C_8H_7O_2NBr_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CBr_2 \cdot CN$ . B. Aus [2-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäurenitril und Brom (TRÖGER, KROSEBERG, J. pr. [2] 87, 78). — Prismen (aus Ligroin). F: 123°.

**[2-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäurenitril**  $C_8H_7O_2NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$  (S. 795). Gibt mit der berechneten Menge Chlorkalk in Eisessig [2-Methoxy-phenylsulfon]-dichloressigsäurenitril und reagiert analog mit Brom (TRÖGER, KROSEBERG, J. pr. [2] 87, 76, 78).

**Bis-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-sulfid, 5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenylsulfid**  $C_{12}H_8O_2Cl_2S = (HO \cdot C_6H_3Cl)_2S$ . B. Aus p-Chlor-phenol in  $CS_2$  durch Einw. von Schwefelchlorür bei Zimmertemperatur oder besser von Schwefelchlorid bei 40—45° (RICHTER, B. 49, 1024). Aus Bis-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-sulfoxyd bei der Einw. von alkoh. Salzsäure im Rohr bei 100° oder beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure (GAZDAR, SMILES, Soc. 97, 2252). — Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). F: 174° (R.; G. SM.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser (R.).

**Bis-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-sulfoxyd, 5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenylsulfoxyd**  $C_{12}H_8O_3Cl_2S = (HO \cdot C_6H_3Cl)_2SO$ . B. Aus p-Chlor-phenol und Thionylchlorid bei Gegenwart von  $AlCl_3$  in  $CS_2$  (GAZDAR, SMILES, Soc. 97, 2251). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 202° (G. S.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Äther und heißem Wasser (G. S.). Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich bald blau (G. S.). — Gibt mit Salpeter-

säure (D: 1,42) in Eisessig Bis-[5-chlor-x-nitro-2-oxy-phenyl]-sulfoxyd (G., S.). Gibt mit alkoh. Salzsäure im Rohr bei 100° oder beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure Bis-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-sulfid (G., S.). Liefert bei kurzer Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure das Hydrat des 3,6-Dichlor-phenoxthinoxids (Syst. No. 2676) (HILDRICH, SMILES, *Soc.* 99, 979), bei längerer Einw. 3,6-Dichlor-phenoxthinoxid (H., Sm., *Soc.* 99, 413).

Bis-[5-chlor-2-methoxy-phenyl]-sulfid, 5,5'-Dichlor-2,2'-dimethoxy-diphenylsulfid  $C_{14}H_{12}O_2Cl_2S = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl)_2S$ . B. Aus Bis-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-sulfid und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (RICHTER, *B.* 49, 1025). — Krystalle (aus Eisessig). F: 112°.

Bis-[5-chlor-2-äthoxy-phenyl]-sulfoxyd, 5,5'-Dichlor-2,2'-diäthoxy-diphenylsulfoxyd  $C_{16}H_{16}O_3Cl_2S = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Cl)_2SO$ . B. Aus p-Chlor-phenetol und Schwefeldioxyd in Gegenwart von  $AlCl_3$  (HILDRICH, SMILES, *Soc.* 99, 416). — Nadeln (aus Essigester). F: 145°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

Bis-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-trisulfid, 5,5'-Dichlor-2,2'-dioxy-diphenyltrisulfid  $C_{12}H_8O_2Cl_2S_3 = (HO \cdot C_6H_3Cl)_2S_3$ . B. Aus p-Chlor-phenol und Schwefelchlorür in  $CS_2$  in Gegenwart von Schwefel bei 40° (RICHTER, *B.* 49, 1025). — Krystalle (aus Benzol). F: 133°.

Bis-[5-chlor-x-nitro-2-oxy-phenyl]-sulfoxyd, 5,5'-Dichlor-x,x'-dinitro-2,2'-dioxy-diphenylsulfoxyd  $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2 = [HO \cdot C_6H_3Cl(NO_2)]_2SO$ . B. Bei der Einw. der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) auf Bis-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-sulfoxyd in Eisessig (GAZDAR, SMILES, *Soc.* 97, 2252). — Gelbe Nadelchen (aus Eisessig). F: 180—181°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

1,2-Dimercapto-benzol, o-Phenylendimercaptan, Dithiobrenzcatechin  $C_6H_4S_2 = C_6H_4(SH)_2$ . B. Bei der Reduktion von Benzol-disulfonsäure-(1,2)-dichlorid mit Zinn und konz. Salzsäure oder mit Zink und alkoh. Salzsäure (POLLAK, *M.* 34, 1676, 1679). — Unangenehm riechende Krystalle. F: ca. 28°.  $Kp_{17}$ : 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester. — Beim Aufbewahren bzw. Erwärmen der alkal. Lösungen, schneller bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd, entsteht eine Verbindung  $(C_6H_4S_2)_x(7)$ .

1,2-Bis-methylmercapto-benzol, o-Phenyl-bis-methylsulfid, Dithiobrenzcatechin-dimethyläther  $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(S \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Dithiobrenzcatechin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (POLLAK, *M.* 34, 1681). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 25°.

o-Phenyl-bis-pikrylsulfid, Dithiobrenzcatechin-dipikryläther  $C_{18}H_8O_4N_6S_2 = C_6H_4[S \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$ . B. Beim Erhitzen von Dithiobrenzcatechin mit Pikrylchlorid in Alkohol (POLLAK, *M.* 34, 1681; 35, 1454). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 268—273°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol, leichter in Eisessig.

2'-Methoxy-2-mercapto-diphenylsulfon  $C_{13}H_{11}O_3S_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SH$ . B. Bei der Reduktion von 1-[2-Methoxy-phenylsulfon]-benzol-sulfinsäure-(2) mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (FRIES, VOGT, *A.* 381, 335). — Prismen (aus Alkohol). F: 157°.

2'-Äthoxy-2-mercapto-diphenylsulfon  $C_{14}H_{13}O_3S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SH$ . B. Bei der Reduktion von 1-[2-Äthoxy-phenylsulfon]-benzol-sulfinsäure-(2) mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (FRIES, VOGT, *A.* 381, 331). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure.

2'-Methoxy-2-methylmercapto-diphenylsulfon  $C_{14}H_{14}O_3S_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 2'-Methoxy-2-mercapto-diphenylsulfon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FRIES, VOGT, *A.* 381, 336). — Prismen (aus Benzol). F: 197°.

2'-Äthoxy-2-methylmercapto-diphenylsulfon  $C_{15}H_{16}O_3S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 2'-Äthoxy-2-mercapto-diphenylsulfon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FRIES, VOGT, *A.* 381, 332). — Nadeln (aus Benzol). F: 178°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzin.

1,2-Diacetylmercapto-benzol, Dithiobrenzcatechin-diacetat  $C_{10}H_{10}O_4S_2 = C_6H_4(S \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Dithiobrenzcatechin, Acetanhydrid und Natriumacetat (POLLAK, *M.* 34, 1681). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86,5—88,5° (unkorr.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Essigester.

o-Phenyl-bis-thioglykolsäure, Dithiobrenzcatechin-S,S-diessigsäure  $C_{10}H_{10}O_4S_2 = C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus Dithiobrenzcatechin durch Einw. von Chloressigsäure in alkal. Lösung (POLLAK, *M.* 34, 1680). — Krystalle (aus Wasser). F: 209—211° (unkorr.). Ziemlich löslich in warmem Alkohol und Essigester, schwer in Äther und Benzol.

2,2'-Bis-[2-äthoxy-phenylsulfon]-diphenyldisulfid  $C_{22}H_{20}O_6S_4 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4)_2S_2$ . B. Bei der Oxydation von 2'-Äthoxy-2-mercapto-diphenylsulfon in alkal. Lösung mit Luftsauerstoff oder schneller mit Kaliumferricyanid (FRIES, VOGT, *A.* 381, 332). Bei der

Reduktion von 1-[2-Äthoxy-phenylsulfon]-benzol-sulfinsäure-(2) mit Bromwasserstoff in Eisessig (F., V.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 270° (Zers.). Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. 1 g löst sich in 200 cm<sup>3</sup> siedendem Eisessig.

*Telluranaloga des Brenzcatechins und ihre Derivate.*

**Bis-[2-äthoxy-phenyl]-tellurid, 2,2'-Diäthoxy-diphenyltellurid**  $C_{16}H_{18}O_4Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te$ . B. Man kocht 2-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid mit  $TeBr_2$  in Äther, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser und erhitzt den Rückstand der äther. Schicht mit Kupferpulver auf ca. 260°; Reinigung über das Dibromid (LEDERER, B. 49, 2533). — Gelbliches, dickes Öl.  $Kp_{15}$ : 244—245,5°. —  $C_{16}H_{18}O_4Te + HgCl_2$ . Prismatische Säulen (aus Alkohol). F: 174—175°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. —  $C_{16}H_{18}O_4Te + HgBr_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 162—163°. Schwer löslich in Eisessig. —  $C_{16}H_{18}O_4Te + Hgl_2$ . Amorph. Sintert bei schnellem Erhitzen bei 65°, bildet gegen 90° ein klares gelbes Öl.

**Bis-[2-äthoxy-phenyl]-telluroxyd, 2,2'-Diäthoxy-diphenyltelluroxyd**  $C_{16}H_{18}O_5Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeO$  und Salze vom Typus  $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeAc_n$ . B. Aus dem Dibromid (s. u.) und konz. Ammoniak auf dem Wasserbade (LEDERER, B. 49, 2535). — Nadeln (aus Toluol). F: 205—206°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, sehr wenig in  $CCl_4$ , unlöslich in Benzin. —  $C_{16}H_{18}O_5Te + HgCl_2 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine äther. Lösung von Bis-[2-äthoxy-phenyl]-tellurid (L., B. 49, 2534). Krystalle (aus Äther). F: 164—165°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und  $CS_2$ , schwer in Alkohol und Benzin. —  $C_{16}H_{18}O_5Te + HgBr_2 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$ . B. Aus Bis-[2-äthoxy-phenyl]-tellurid und Brom in Äther (L.). Vierseitige Säulen (aus Benzol + Benzin). F: 183—184°. Löslich in Benzol, Chloroform und  $CS_2$ , sehr wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzin. Wird durch Methylmagnesiumjodid zu Bis-[2-äthoxy-phenyl]-tellurid reduziert. —  $C_{16}H_{18}O_5Te + I_2 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeI_2$ . B. Aus Bis-[2-äthoxy-phenyl]-tellurid und Jod in Äther (L.). Rotbraune, bläulichschimmernde Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 214—215°. Leicht löslich in Chloroform und  $CS_2$ , sehr wenig in Alkohol und Benzin.

**Methyl-bis-[2-äthoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd**  $C_{17}H_{21}O_5Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te(CH_3) \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht beim Kochen von Bis-[2-äthoxy-phenyl]-tellurid mit Methyljodid (LEDERER, B. 49, 2537). —  $C_{17}H_{21}O_5Te \cdot I$ . Säulen (aus Wasser). F: 138° bis 140° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser.

**Tris-[2-äthoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd**  $C_{24}H_{30}O_5Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3Te \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht, wenn man 2-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther mit Tellur-tetrachlorid umsetzt, mit Eiswasser zersetzt, den Niederschlag mit Alkohol und Chloroform auszieht und den nach dem Verdunsten verbleibenden Rückstand mit Kaliumjodid-Lösung behandelt (LEDERER, B. 49, 2531). —  $C_{24}H_{30}O_5Te \cdot Br$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 202—203°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol. —  $C_{24}H_{30}O_5Te \cdot I$ . Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 226—227°. Leicht löslich in Chloroform und in warmem Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. — Pikrat  $C_{24}H_{30}O_5Te \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot N_3$ . Würfel (aus Alkohol). F: 164—165°.

2. **1,3-Dioxy-benzol, Resorcin**  $C_6H_4O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 796).

**Physikalische Eigenschaften.**

Rhombisch-pyramidal (HEYDRICH, Z. Kr. 48, 262). Krystallisiert aus der Schmelze in zwei Formen, deren Umwandlungspunkt bei 70,8° liegt (LAUTZ, Ph. Ch. 84, 611). Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur: DENECKE, Z. anorg. Ch. 108, 16. Die oberhalb 70,8° stabile Form läßt sich beliebig weit unterkühlen, die oberhalb 70,8° instabile Form läßt sich bis zu ihrem Schmelzpunkt erhitzen (L.). Schmelzpunkt der oberhalb 70,8° beständigen Form: 110,0°, Schmelzpunkt der oberhalb 70,8° instabilen Form: 108—108,5° (L.). Schmelztemperatur der oberhalb 70,8° stabilen Form zwischen 316 kg/cm<sup>2</sup> (114,1°) und 2385 kg/cm<sup>2</sup> (137,4°). D<sub>20</sub>. Krystallisationsgeschwindigkeit der beiden Krystallformen: L. D<sub>15</sub>: 1,281—1,285 (HEY.). D<sub>20</sub> der oberhalb 70,8° stabilen Form: 1,292, der oberhalb 70,8° instabilen Form: 1,271 (L.). Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, M. 31, 410; H<sub>2</sub>x. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, Bl. [4] 9, 181, 812. — Adsorption aus Aceton-Lösung durch Blutkohle: FREUNDLICH, POSNJAK, Ph. Ch. 79, 171. Lösungsvermögen wäßriger und alkoholischer Resorcin-Lösungen für CaO und MgO: LINDET, Bl. [4] 7, 435. Resorcin besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen für Mannit, Rohrzucker und Stärke (HOCHSTÄTTER, D. R. P. 268452; Frl. 11, 1211; O. 1914 I, 310). Die bei 25° gesättigte wäßr. Resorcin-Lösung ist 6,5-n (KNOX, RICHARDS, Soc. 115, 521). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° (9,78 Mol in 100 Mol Lösung) und 78,8° (50,91 Mol in 100 Mol Lösung), in Alkohol zwischen 0° (34,37)



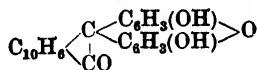
und 73,1° (58,03 Mol in 100 Mol Lösung): SPEYERS, *Am. J. Sci.* [4] 14 [1902], 294. Löslichkeit in wäbr. Salzsäure verschiedener Konzentration bei 25°: KN., RI. 100 g 50%iges wäbriges Pyridin lösen bei 20—25° ca. 900 g Resorcin (DEHN, *Am. Soc.* 39, 1401). — Zustandsdiagramme der ternären Systeme von Resorcin und Wasser mit KOH und Ba(OH)<sub>2</sub> bei 30°: VAN MEURS, *Ph. Ch.* 91, 336. Einfluß von Resorcin auf die Krystallisationsgeschwindigkeit von Wasser: BRANN, *Am. Soc.* 40, 1177. Kryoskopie der Gemische mit wäbr. Natronlauge: CORNEC, *A. ch.* [8] 29, 508. Resorcin erhöht den Schmelzpunkt binärer Gemische von Benzol mit Methanol, Äthylalkohol, Propylalkohol und Pyridin (MUCHIN, *Z. El. Ch.* 18, 760). Thermische Analyse der binären Systeme mit Trimethylcarbinol und Aceton s. bei den additionellen Verbindungen. Thermische Analyse der binären Systeme mit Acetamid: KREMAN, AUER, *M.* 39, 453, 478; mit Naphthalin (Eutektikum bei 76,5° und ca. 5 Gew.-% Resorcin): KR., JANETZKY, *M.* 38, 1057; mit Triphenylcarbinol: KR., WLK, *M.* 40, 242, 245; mit Campher: JEFFREY, *M.* 45, 353; *C.* 1913 I, 1817; KR., WISOHO, PAUL, *M.* 36, 919; mit Benzophenon: FREUNDLICH, POSNJAK, *Ph. Ch.* 79, 174; KR., ZECHNER, *M.* 39, 813, 826; mit Benzamid: KR., AUER, *M.* 39, 455, 485. Thermische Analyse der binären Systeme mit Diphenylamin: KR., SCHADINGER, *M.* 40, 37, 44; mit  $\beta$ -Naphthylamin: KR., CSANYI, *M.* 37, 758; mit o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin und p-Phenylendiamin: KR., STROHSCHNEIDER, *M.* 39, 516, 544; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, *G.* 43 II, 725; mit Antipyrin: KR., HAAS, *M.* 40, 164, 182; QUEROUGH, CAVAGNARI, *C.* 1913 I, 560; REGENBOGEN, *C.* 1918 II, 624. — Thermische Analyse der ternären Systeme Resorcin-Thiosinamin-Wasser: BARGELLINI, *G.* 49 I, 187; Resorcin-Kaffein-Wasser: B., *G.* 49 I, 196. — Dampfdruck gesättigter wäbr. Lösungen zwischen 20° und 40°: SPERANSKI, *Ph. Ch.* 70, 522, 528. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser und Benzol: PEDDLE, TURNER, *Soc.* 99, 690. — Diffusion in Wasser: THOVERT, *Ann. Physique* [9] 2, 417; OEHOLM, *C.* 1913 I, 1649; in Alkohol: OE., *C.* 1913 I, 1650. Oberflächenspannung wäbr. Lösungen: BERZELLER, *Bio. Z.* 66, 204. — Wärmetönung beim Entmischen von Benzol-Resorcin-Gemischen: SCHTSCHUKAREW, *Ph. Ch.* 71, 94. — Absorptionsspektrum eines äquimolekularen Gemisches mit Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 76. — Elektrische Leitfähigkeit wäbr. Resorcin-Lösungen bei 25°: BÖESEKEN, VAN ROSSEM, *R.* 30, 405; BÖE., *B.* 46, 2614; BÖE., BRACKMANN, *R.* 34, 280; CALOAGNI, *G.* 44 II, 454. Resorcin erniedrigt die elektrische Leitfähigkeit von Borsäure in wäbr. Lösung in geringem Maße (BÖE., VAN R., BÖE.). Erniedrigt die elektrische Leitfähigkeit von Phosphorsäure in wäbr. Lösung (BÖE., BR.). Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Resorcin in flüssigem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bei -89°: ARCHIBALD, *Am. Soc.* 34, 586; *J. Chim. phys.* 11, 765; vgl. auch MAASS, MC INTOSH, *Am. Soc.* 33, 70. Zerstäubungselektrizität von Resorcin enthaltenden Lösungen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] 40, 240, 51, 542. Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°:  $4,6 \times 10^{-11}$  (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (CALOAGNI, *G.* 44 II, 454). (Verhält sich bei der Titration mit Alkalilauge wie eine zweibasische Säure (ENGEL, *A. ch.* [6] 8, 569); vgl. dagegen HICKS, *Am. Soc.* 35, 1891).

#### Chemisches Verhalten.

Resorcin wird beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd nur in Gegenwart von Sauerstoff oxydiert (BOSWELL, DICKSON, *Am. Soc.* 40, 1791<sup>1)</sup>). Geschwindigkeit der Oxydation durch konz. Schwefelsäure bei 200°: MILBAUER, NEMEC, *J. pr.* [2] 99, 98. Das beim Erhitzen von Resorcin mit wenig konz. NaNO<sub>2</sub>-Lösung atf 110° entstehende Farbstoffgemisch (BENEDEKT, JULIUS, *M.* 5, 534; TRAUB, HOCK, *B.* 17, 2615; HOTTINGER, *Bio. Z.* 65, 177) findet unter dem Namen Lackmold (früher auch als Resorcinblau bezeichnet) als Indicator in der Alkalimetrie Anwendung; wird die Reaktion bei 105° vorgenommen, so entsteht nach HOTTINGER der in Äther und Alkohol lösliche Bestandteil des Lackmoids, das Lackmosol, als Hauptprodukt. Lackmold entsteht auch bei Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Resorcin in ammoniakalischer Lösung (WURSTER, *B.* 20, 2938; vgl. v. LIEBIG, *J. pr.* [2] 85, 111, 256); nach v. LIEBIG hat das so erhaltene Produkt die Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N. Liefert mit Wasserstoffperoxyd in wäbr. Lösung eine Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> (braunes Pulver) (v. L., *J. pr.* [2] 85, 258). Liefert mit 2 Mol Sulfurylchlorid 4,6-Dichlor-resorcin (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 328; METTLER, *B.* 45, 802). Resorcin verbraucht bei der Brom-Titration in alkoh. Lösung bei 0° ca. 2 Mol Brom (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* 398, 73). Gibt mit flüssigem Chlorwasserstoff eine unterhalb -85° schmelzende Additionsverbindung, mit flüssigem Bromwasserstoff eine bei -71° schmelzende Additionsverbindung (MAASS, MC INTOSH, *Am. Soc.* 33, 70). Beim Erhitzen von 1 g Resorcin mit 0,3 g Schwefelsäuremonohydrat auf ca. 170° erhält man einen roten Farbstoff und eine gelbe, in alk. Lösung stark grün fluoreszierende Substanz (PAUL, *Z. ang. Ch.* 24, 1857). Gibt mit 1 Mol ca. 83%iger Arsensäure-Lösung auf dem Wasserbade 2,4-Dioxy-phenylarsinsäure (BAUER, *B.* 46, 515; Höchster Farb., D. R. P. 272690; *C.* 1914 I, 1536; *Frdl.* 11, 1037). Resorcin gibt mit Uransalz-Lösungen rote Lösungen, die Wolle gelb färben (SIEMSEN, *Ch. Z.* 36, 353).

<sup>1)</sup> Vgl. S. 74 Anm. 1.

Verhalten von Resorcin gegen Methyljodid in wäßrig-alkalischer Lösung: HERZIG, ERTHAL, *M.* 32, 500. Resorcin liefert beim Erhitzen mit 2,4-Dioxy-benzhydrol und  $ZnCl_2$  auf  $160^\circ$  3,6-Dioxy-9-phenyl-xanthen (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 81). [Acetaldehyd reagiert mit Resorcin in sehr verd. Schwefelsäure . . . unter Bildung von Acetaldehyd-bis-[3-oxy-phenylacetal] . . . (CAUSSE . . . , *B.* 27, 2892)]; unter anderen Bedingungen oder in Gegenwart von Kalkmilch bei Zimmertemperatur entsteht ein in Wasser lösliches Kondensationsprodukt (BAYER & Co., D. R. P. 282313; *C.* 1915 I, 584; *Frdl.* 12, 589). Resorcin liefert mit Chloral in Gegenwart von  $AlCl_3$  und  $CS_2$   $\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-dioxyphenyl-äthylen (FRANKFORTER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1521). [Liefert mit Aceton in Gegenwart von Salzsäure Aceton-bis-[3-oxy-phenylacetal] (CAUSSE, *Bl.* [3] 7, 801); vgl. jedoch SCHMIDLIN, LANG, *B.* 43, 2815). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Natronlauge zu 2,4-Dioxy-benzhydrol (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 79); reagiert analog mit Anisaldehyd (P., H., *Soc.* 97, 973). Resorcin gibt zusätzliche Verbindungen mit Toluchinon und Thymochinon (s. bei diesen) (SIEGMUND, *J. pr.* [2] 92, 354). Liefert beim Erhitzen mit Acenaphthenchinon in Gegenwart von  $ZnCl_2$  auf  $180^\circ$  die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2543) (ZUFFA, *B.* 43, 2921). Gibt mit Ameisensäure in Gegenwart von Salzsäure 2,4,2',4'-Tetraoxy-benzhydrol (CROSS, BEVAN, *Soc.* 99, 1455). Gibt mit je 1 Mol Ameisensäure und Phloroglucin eine Verbindung  $C_{15}H_{10}O_5$  (s. bei Phloroglucin) (CR., B.). Beim Erhitzen von Resorcin mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von  $ZnCl_2$  entsteht Resodiacetophenon (Syst. No. 799) (HELLER, *B.* 45, 418). Resorcin liefert mit Acetonitril in trockenem Äther in Gegenwart von  $ZnCl_2$  beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff und nachfolgenden Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser 2,4-Dioxy-acetophenon (HOESCH, *B.* 48, 1125); analog verläuft die Reaktion mit anderen Nitrilen (H.; SONN, *B.* 52, 926). Kondensation mit Oxocarbonsäurenitrilen s. u. Nach DEY (*Soc.* 107, 1610, 1632) entsteht durch Kondensation von Resorcin mit Natrium-malonsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat bei  $100^\circ$  nicht 7-Oxy-4-methyl-cumarin-carbonsäure-(3) (vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] 37, 467), sondern 7-Oxy-cumarin-essigsäure-(4)-äthylester.



Die beim Erhitzen von Resorcin mit  $(NH_4)_2CO_3$  neben  $\beta$ - und  $\gamma$ -Resorcylsäure entstehende Resodicarbonsäure (vgl. SENHOFER, BRUNNER, *J.* 1880, 835; TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2356) ist 2,4-Dioxy-benzoldicarbonsäure-(1,3) (WATZ, *M.* 32, 432). Erhitzt man Resorcin mit 2 Tln. trockenem  $KHCO_3$  unter Durchleiten von  $CO_2$  auf  $120^\circ$  bei gewöhnlichem Druck, so erhält man viel  $\beta$ -Resorcylsäure und wenig  $\gamma$ -Resorcylsäure (v. HEMMELMAYR, *M.* 38, 81); erhitzt man dagegen im Rohr auf  $180^\circ$ , so entsteht vorwiegend 2,4-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1,3) neben wenig  $\beta$ -Resorcylsäure (v. H.). Geringere Mengen 2,4-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1,3) und  $\beta$ -Resorcylsäure entstehen auch beim Kochen von Resorcin mit  $KHCO_3$  in Anilin, o-Toluidin oder Diphenylamin im  $CO_2$ -Strom (v. H.). Beim Erhitzen mit  $KHCO_3$  in Gegenwart von Cetylalkohol im  $CO_2$ -Strom entsteht 2,4-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1,3) in geringer Menge (v. H.). Kondensationen mit aromatischen Oxy-carbonsäuren in Gegenwart von  $ZnCl_2$ : DUTTA, WATSON, *Soc.* 101, 1239. Gibt mit Benzilsäure in heißem Benzol in Gegenwart von  $SnCl_4$  das  $\gamma$ -Lacton der 2,4-Dioxy-triphenylessigsäure (STAUDINGER, BEREZA, *A.* 380, 267). Bei der Kondensation von Resorcin mit 4-Methoxy-benzoylacetonitril in Gegenwart von Zinkchlorid oder Schwefelsäure bildet sich 7-Oxy-4-[4-methoxy-phenyl]-cumarin (BARGELLINI, FORLÌ-FORTI, *G.* 41 I, 748). Resorcin kondensiert sich, entgegen der Angabe von E. v. MEYER (*J. pr.* [2] 67, 342), mit „Benzoacetodinitril“  $C_6H_5 \cdot C:(NH) \cdot CH_3 \cdot CN$  nicht zu 7-Oxy-2-phenyl-chromon, sondern zu 7-Oxy-4-phenyl-cumarin (SONN, *B.* 51, 821). Kondensiert sich mit  $\alpha$ -Phenyl-acetessigsäure-äthylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu 7-Oxy-4-methyl-3-phenyl-cumarin (JACOBSON, GHOSH, *Soc.* 107, 1053; vgl. BARGELLINI, *G.* 55, 947; BAKER, ROBINSON, *Soc.* 127, 1983; *B.*, *Soc.* 127, 2349; 1927, 2898). Weitere Cumarinkondensationen: J., GH., *Soc.* 107, 428, 1053; GH., *Soc.* 109, 109. Gibt beim Erhitzen mit 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in Gegenwart von  $ZnCl_2$  auf  $220^\circ$  Dimethylanilin und 2,4-(?)-Dioxy-4'-dimethylamino-benzophenon (WENZING, *B.* 47, 2153). [Resorcin kuppelt in alkal. Lösung mit 3 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid . . . (ORNDORFF, RAY, *B.* 40, 3211); *Am.* 44, 10]. Über die Bildung chromierbarer Disazofarbstoffe aus Resorcin vgl. z. B. Farbwerk Mühlheim, D. R. P. 251844; *C.* 1912 II, 1505; *Frdl.* 11, 404; Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 278142; *C.* 1914 II, 966; *Frdl.* 13, 328. Liefert mit 1 Mol Acetobromglucose in Gegenwart von 1 Mol NaOH in wäßrig-ätherischer Lösung oder beim Verschmelzen mit weniger als der berechneten Menge Acetobromglucose und Chinolin ein Gemisch von Acetaten, aus dem man bei nachfolgender Hydrolyse mit Barytwasser [3-Oxy-phenyl]-d-glucosid erhält (E. FISCHER, STRAUSS, *B.* 45, 2468; F., BERGMANN, *B.* 50, 721). Resorcin gibt mit Furfurol,  $\alpha$ -Methyl-furfurol, 5-Oxymethyl-furfurol, Rhamnose und Saccharose in Gegenwart von konz. Salzsäure gefärbte Verbindungen (MIDDENDORP, *R.* 38, 49).

## Biochemisches Verhalten.

Über die physiologische Wirkung von Resorcin bei äußerer und innerer Applikation vgl. ELLINGER bei A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 943; vgl. ferner z. B. HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* 1911 I, 580; FIGORINI, *C.* 1913 I, 319; HEUBNER, *Ar. Ph.* 72, 257. Resorcin bindet Hämoglobine (WALBUM, *C.* 1910 II, 1486). — Schädigende Wirkung von Resorcin auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* 62, 343. — Desinfizierende Wirkung: COOPER, *Biochem. J.* 7, 177.

## Analytisches.

Spektroskopischer Nachweis von Resorcin als Fluorescein: FORMÁNEK, KNOP, *Fr.* 56, 287. Versetzt man eine wäbr. Resorcin-Lösung mit einigen Tropfen 10%iger  $\text{CuSO}_4$ -Lösung und darauf mit 10%iger KCN-Lösung, schüttelt stark und verdünnt, bis der Farbton der Lösung rötlichgelb ist, so beobachtet man eine grüne Fluoreszenz, die noch bei 0,1 g Resorcin pro Liter Lösung sichtbar ist (VOLCY-BOUCHER, GIRARD, *C.* 1910 I, 867). Die mit wäbr.  $\text{FeCl}_3$ -Lösung entstehende blaue Lösung wird beim Aufbewahren an der Luft oder beim Erwärmen gelb oder gelbbraun; diese gelbe Lösung reduziert schon in der Kälte sodaalkalische Methylenblau-Lösung (BAUDISCH, *Bio. Z.* 92, 191). Resorcin gibt in ammoniakalischer Lösung mit Kobaltsalzen eine violette Färbung (KRAUSKOPFF, RITTER, *Am. Soc.* 38, 2182). Gibt beim Schütteln mit einer schwach ammoniakalischen, wäbrig-alkoholischen Lösung eines Kobaltsalzes eine dunkelgrüne Färbung (K., R.). (Resorcin gibt mit Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure . . . *C.* 1909 I, 1508; vgl. SANCHEZ, *Bl.* [4] 9, 1057; McCRAE, *C.* 1912 I, 95). Färbt sich mit p-Dimethylamino-benzaldehyd in 50%iger Schwefelsäure rosa, im Laufe von 15 Minuten rotviolett (JOACHIMOWITZ, *Bio. Z.* 82, 324). Mit Vanillin und Salzsäure tritt innerhalb einer Stunde eine rotviolette Färbung auf (Jo.). — Zur Bestimmung mit Bromwasser und KI vgl. PENCE, *J. ind. eng. Chem.* 3, 820; *C.* 1912 I, 1149. Gravimetrische Bestimmung durch Kondensation mit Furfurol in Gegenwart von Salzsäure: VOTOČEK, POTRŠIL, *B.* 49, 1189.

## Additionelle Verbindungen und Salze des Resorcins.

Die Existenz folgender Verbindungen wurde durch thermische Analyse nachgewiesen: Verbindungen mit Trimethylcarbinol:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . F:  $45,8^\circ$  (KREMAN, WLK, *M.* 40, 207, 215). Bildet Eutektika mit Resorcin bei  $45,5^\circ$  und 39 Gew.-% Trimethylcarbinol, mit der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  bei  $43,5^\circ$  und 47,5 Gew.-% Trimethylcarbinol. —  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . F:  $47,3^\circ$  (K., W.). Bildet ein Eutektikum mit Trimethylcarbinol bei  $9^\circ$  und 89 Gew.-% Trimethylcarbinol. — Verbindung mit Aceton  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ . F:  $28^\circ$  (SCHMIDLIN, LANG, *B.* 43, 2815).

$\text{KC}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . 100 g der bei  $30^\circ$  gesättigten wäbr. Lösung enthalten ca. 67 g wasserfreies Salz (VAN MEURS, *Ph. Ch.* 91, 340). Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser, KOH und Resorcin bei  $30^\circ$ : v. M. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . 100 g der bei  $30^\circ$  gesättigten wäbr. Lösung enthalten ca. 50 g wasserfreies Salz (v. M.). Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser, KOH und Resorcin bei  $30^\circ$ : v. M. —  $\text{BaC}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (?). 100 g der bei  $30^\circ$  gesättigten wäbr. Lösung enthalten ca. 53,5 g wasserfreies Salz (v. M.). Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser,  $\text{Ba(OH)}_2$  und Resorcin bei  $30^\circ$ : v. M.

## Umwandlungsprodukte des Resorcins von unbekannter Konstitution.

„Glykose-resorcin“  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$  (*S.* 811). Verhalten im tierischen Organismus: FIGORINI, *C.* 1913 I, 319.

Verbindung  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_5$  („Acetfluorescein“) (*S.* 811). Ist als 6-Oxy-9-methyl-fluoron (Syst. No. 2514) erkannt worden (KEHRMANN, *A.* 872, 347).

*S.* 811, *Z.* 11 v. o. statt „2424“ lies „2441“.

## Funktionelle Derivate des Resorcins.

1-Oxy-3-methoxy-benzol, Resorcinmonomethyläther  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (*S.* 813).  $K_{\text{ps}}$ :  $144^\circ$  (in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre) (JÄGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 134). D: zwischen  $-20^\circ$  (1,181) und  $+166^\circ$  (1,003): J. Oberflächenspannung zwischen  $-20^\circ$  (83,1 dyn/cm) und  $+166^\circ$  (31,5 dyn/cm): J. Absorptionsspektrum in Alkohol: WALJASCHKO, *Ch.* 43, 770, 801; *C.* 1910 II, 1751; in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: W., *Ch.* 45, 227; *C.* 1913 I, 2029. Absorptionsspektrum eines äquimolekularen Gemisches mit Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 78. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,48) bei  $-10^\circ$  4,6-Dinitro-resorcinmonomethyläther (BORSCHKE, *B.* 50, 1351 Anm. 2). Geschwindigkeit der Nitrierung mit absol. Salpetersäure in Äther bei Gegenwart von  $\text{NO}_2$ : KLEMENC, EKL, *M.* 39, 691. Gibt mit ca. 83%iger Arsensäure auf dem Wasserbade 4-Oxy-2-methoxy-phenylarsinsäure (BAUER, *B.* 48, 520). Liefert mit Dibenzoylmethan in Eisessig-Chlorowasserstoff 7-Methoxy-2,4-diphenylbenzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2410) (DECKER, BECKER, *B.* 47, 2289). Gibt mit Benzoyl-

essigsäureäthylester in Schwefelsäure bei 0° 7-Methoxy-4-phenyl-cumarin (ROBINSON, TURNER, *Soc.* 113, 875). Kondensiert sich mit Aceton- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure in Gegenwart von Schwefelsäure zu 7-Methoxy-cumarin-essigsäure-(4) (DEY, *Soc.* 107, 1633).

**1.3-Dimethoxy-benzol, Resorcindimethyläther**  $C_6H_4O_2 = C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 813). *B.* Durch Einw. von Natrium auf Pyrogalloltrimethyläther in Alkohol (THOMS, SIEBELING, *B.* 44, 2135). — Erstarrt bei Unterkühlung bis  $-76^\circ$  zu Krystallen, die bei  $-52^\circ$  schmelzen (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 135). *D;* zwischen  $-22^\circ$  (1,104) und  $+210^\circ$  (0,894): *J.* Oberflächenspannung zwischen  $-22^\circ$  (44,3 dyn/cm) und  $+210^\circ$  (19,8 dyn/cm): *J.* Fluorescenz- und Absorptionsspektrum in Alkohol und in Schwefelsäure: BALY, RICE, *Soc.* 101, 1480. Absorptionsspektrum eines äquimolekularen Gemisches mit Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 78. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickeloxyd bei ca. 240° unter 100 Atm. Druck hauptsächlich Methylcyclohexyläther (IPATJEW, LUGOWOJ, *Ж.* 46, 474; *C.* 1914 II, 1267). (Resorcindimethyläther liefert bei der Behandlung mit Chlor in Eisessig ... (HÖNIG, *B.* 11, 1039, 1040); vgl. v. AUWERS, POHL, *A.* 405, 279). Verhalten bei der Bromtitration in alkoh. Lösung bei 0°: K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* 398, 74. Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (*D:* 1,35) in Eisessig und folgendem Umsetzung mit wäßr.  $HClO_4$   $CH_3 \cdot O \cdot \langle \bigcirc \rangle \cdot N(O) : \langle \bigcirc \rangle : O \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ ClO_4 \end{matrix}$  Lösung die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 1869) (K. H. MEYER, BILLROTH, *B.* 52, 1485). Liefert mit 1 Mol ca. 83%iger Arsensäure 2.4-Dimethoxy-phenylarsinsäure (BAUER, *B.* 48, 523). Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-diphenylmethan (PFEIFFER, GRIMMER, *B.* 50, 917).

**1-Oxy-3-äthoxy-benzol, Resorcinnmonoäthyläther**  $C_6H_4O_2 = HO \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 814). *B.* Aus Resorcinnmonokohlensäureäthylester durch längeres Kochen (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 250; *El.*, *D. R. P.* 224160; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1090). In geringer Menge bei längerem Kochen von Resorcindikohlensäurediäthylester (*El.*, *R.*, *A.* 382, 248). — Absorptionsspektrum eines äquimolekularen Gemisches mit Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 77.

**1.3-Diäthoxy-benzol, Resorcindiäthyläther**  $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(O \cdot C_2H_5)_2$  (*S.* 814). *B.* Aus Resorcindikohlensäurediäthylester bei längerem Kochen (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 249; *El.*, *D. R. P.* 224160; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1090). — Absorptionsspektrum eines äquimolekularen Gemisches mit Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 78. — Gibt bei Einw. von Salpetersäure (*D:* 1,35) in Eisessig und folgender Umsetzung mit wäßr.  $HClO_4$  Lösung die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 1869) (K. H. MEYER, BILLROTH, *B.* 52, 1486).

Aceton-bis-[3-oxy-phenylacetal], Isopropyliden-bis-[3-oxy-phenyl]-äther  $C_{18}H_{16}O_4 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CH_3)_2$  (*S.* 815). Konnte von SCHMIDLIN, LANG (*B.* 43, 2815) nicht erhalten werden.

Resorcinnmonoacetat  $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S.* 816). Reinigung durch Behandeln mit schwach überhitztem Wasserdampf im Vakuum: KNOLL & Co., *D. R. P.* 281099; *C.* 1915 I, 179; *Frdl.* 12, 662. — Pharmakologische Verwendung als „Euresol“: ANTONY, *C.* 1912 I, 597.

**1.3-Diacetoxy-benzol, Resorcindiacetat**  $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (*S.* 816). Absorptionsspektrum der reinen Substanz und ihrer Lösungen in Petroläther und in Alkohol: WALJASCHKO, BOLTINA, *Ж.* 46, 1793; *C.* 1915 II, 463. Absorptionsspektrum eines äquimolekularen Gemisches mit Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 80.

Resorcinn-bis-chloracetat  $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$ . *B.* Aus dem Dinatriumsalz des Resorcins und Chloracetylchlorid in trockenem Chloroform (ABDERHALDEN, KAUTESCH, *H.* 65, 76). — Prismen (aus Methanol). *F:* 71,5–72°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol, Äther und heißem Wasser, weniger leicht in Petroläther und Ligroin. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonatlösungen. — Wird durch Ammoniak in Resorcinn und Chloracetamid gespalten.

Kohlensäure-äthylester-[3-oxy-phenylester], Resorcinn-O-monocarbonsäureäthylester, Resorcinnmonokohlensäureäthylester  $C_8H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Resorcinn und Chlorameisensäureäthylester in Pyridin (EINHORN, ROTHLAUF, *A.* 382, 249; *El.*, *D. R. P.* 224160; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1090). — Krystalle (aus Gasolin). *F:* 52–53° (*El.*, *R.*), 55–57° (*El.*). *Kp:* 274°; *Kp<sub>10</sub>:* 170–173° (*Zers.*) (*El.*, *R.*; *El.*). — Bei längerem Kochen entsteht Resorcinnmonoäthyläther (*El.*, *R.*; *El.*).

**Resorcin-O,O-dicarbonssäurediäthylester, Resorcinindikohlensäurediäthylester**  $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5)_2$  (S. 817). B. Aus Resorcin und 2 Mol Chlorameisensäurediäthylester in Pyridin (EINHORN, ROTHLAUF, A. 382, 247). — Kp: 270—288°; Kp<sub>19</sub>: 174° bis 176° (Zers.). — Liefert bei langem Kochen Resorcindiäthyläther und wenig Resorcinmonoäthyläther (EL., R.; EL., D. R. P. 224160; C. 1910 II, 518; *Frdl.*, 10, 1090).

**Resorcin-methyläther-O-β-propionsäure, β-[3-Methoxy-phenoxy]-propionsäure**  $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Resorcinmonomethyläther und β-Jodpropionsäure oder β-Chlorpropionsäure in alkal. Lösung (TSCHITSCHIBABIN, NIKITIN, Ж. 43, 1187; C. 1912 I, 1022; PERKIN, ROBINSON, *Pr. chem. Soc.* 28 [1912], 7; P., RAY, RO., *Soc.* 1926, 945). — Blättchen (aus Wasser). F: 82° (P., RO.), 82,5° (TSCH., N.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in kaltem Wasser und kaltem Ligroin (TSCH., N.). Löst sich in Salpetersäure mit grüner Farbe (P., RO.). — Gibt mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in siedendem Benzol 7-Methoxy-2,3-dihydro-chromon (TSCH., N.; P., RO.; P., RAY, RO.). — AgC<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>. Pulver. Löslich in heißem Wasser (TSCH., N.).

### Substitutionsprodukte des Resorcins.

**4-Chlor-resorcin-3-methyläther**  $C_6H_7O_2Cl = HO \cdot C_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_3$ . B. Man diazotiert 4-Chlor-3-methoxy-anilin in Alkohol mit Amylnitrit und konz. Schwefelsäure und behandelt die Diazoverbindung mit Schwefelsäure (2:1) bei 150° (v. AUWERS, POHL, A. 405, 278). — Krystallinische Masse. F: 79—80° (nach vorherigem Erweichen). Siedet unter 13 mm Druck zwischen 141° und 152°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**4-Chlor-resorcindimethyläther**  $C_8H_9O_2Cl = C_6H_3Cl(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4-Chlor-resorcin-3-methyläther durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali (v. AUWERS, POHL, A. 405, 278). — Gelbliches Öl. Kp<sub>17-18</sub>: 135—137°. — Liefert mit 1 Mol Chloracetylchlorid in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> 5.ω-Dichlor-2-oxy-4-methoxy-acetophenon.

**x-Chlor-resorcindimethyläther**  $C_8H_9O_2Cl = C_6H_3Cl(O \cdot CH_3)_2$  (S. 820). Die von HÖNIG (B. 11, 1039) beschriebene Verbindung hat sich als 4.6-Dichlor-resorcindimethyläther erwiesen (v. AUWERS, POHL, A. 405, 279).

**4.6-Dichlor-resorcin**  $C_6H_4O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$ . Diese Konstitution kommt der von REINHARD (J. pr. [2] 17, 328) als x,x-Dichlor-resorcin (S. 820) beschriebenen Verbindung zu (METTLER, B. 45, 802). — F: 101°. Kp: 254° (M.). — Reagiert nicht mit Phthalsäureanhydrid.

**4.6-Dichlor-resorcindimethyläther**  $C_8H_7O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Resorcindimethyläther und Chlor in Eisessig (HÖNIG, B. 11, 1039; v. AUWERS, POHL, A. 405, 279). Aus 4.6-Dichlor-resorcin und Dimethylsulfat (v. AU., P.). Aus 4.6-Dichlor-3-amino-anisol durch Diazotieren und Verkochen in schwefelsaurer Lösung und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Dimethylsulfat und Kalilauge (JACOBS, HEDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* 41, 463). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (H.; v. AU., P.), 117—118° (JA., H., R.). Fast unlöslich in kaltem Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und siedendem Alkohol (H.).

**2.4.6-Tribrom-resorcin**  $C_6H_3O_2Br_3 = HO \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$  (S. 822). F: 112° (RAYFORD, HEYL, *Am.* 44, 215). — Darstellung einer Wismutverbindung: STOEPEL, D. R. P. 242574; C. 1912 I, 386; *Frdl.* 10, 1092. — HgC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. Tiefgelber Niederschlag (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* 33, 203).

**2.4.6-Tribrom-resorcinmonomethyläther**  $C_7H_5O_2Br_3 = HO \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 822). Über die Zersetzung unter Bildung einer amorphen Verbindung (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>)<sub>x</sub> vgl. HUNTER, OLSON, DANIELS, *Am. Soc.* 38, 1768). — AgC<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. Gelber Niederschlag, der rasch weiß wird (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* 33, 201).

**2.4.6-Tribrom-resorcindimethyläther**  $C_8H_5O_2Br_3 = C_6HBr_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des 2.4.6-Tribrom-resorcinmonomethyläthers in Alkohol (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* 33, 205). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 68—69°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser und Alkalien.

**2.4.6-Tribrom-resorcin-methyläther-äthyläther**  $C_8H_5O_2Br_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des 2.4.6-Tribrom-resorcinmonomethyläthers (HUNTER, OLSON, DANIELS, *Am. Soc.* 38, 1769). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**2-Jod-resorcindimethyläther**  $C_8H_9O_2I = C_6H_3I(O \cdot CH_3)_2$  (S. 822). B. Zur Bildung aus 2-Amino-resorcindimethyläther vgl. BAEYER, A. 372, 127. — F: 103°.

4-Jod-resorcindimethyläther  $C_6H_3O_2I = C_6H_3I(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Resorcindimethyläther und 1 Mol Jod in Gegenwart von HgO in Alkohol (KAUFFMANN, KIESER, B. 45, 2334; 46, 3801 Anm. 1). — Krystalle (aus Ligroin). F: 40°.  $Kp_{14}$ : 163° (unkorr.). — Die Magnesium-Verbindung gibt mit Kohlendioxyd den Dimethyläther der  $\beta$ -Resorcylsäure, mit Benzophenon 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol.

2-Nitro-resorcin  $C_6H_3O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$  (S. 823). Oberflächenspannung zwischen 90,7° (39,5 dyn/cm) und 169,2° (30,6 dyn/cm): JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 136. — Zersetzt sich oberhalb 180° (J.). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,51) bei 0° 2.4-Dinitro-resorcin, beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) 2.4.6-Trinitro-resorcin (VERMEULEN, R. 38, 106). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDHAL: MARGOSCHES, VOGEL, B. 52, 1993.

2-Nitro-resorcindimethyläther  $C_6H_3O_4N = O_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 823). B. Zur Bildung aus 2-Nitro-resorcin und Dimethylsulfat vgl. BAeyer, A. 372, 126. — F: 131° (VERMEULEN, R. 38, 108). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Amino-resorcindimethyläther (KAUFFMANN, FRANCK, B. 40, 4006; B.) und  $\alpha$ -Chlor-2-amino-resorcindimethyläther (TURNER, Soc. 107, 472). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,5) bei gewöhnlicher Temperatur 2.4-Dinitro-resorcindimethyläther (V.).

2-Nitro-resorcindiäthyläther  $C_{10}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$  (S. 823). B. Zur Bildung vgl. TURNER, Soc. 107, 471. — F: 106,5°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder Eisessig 2-Amino-resorcindiäthyläther.

4-Nitro-resorcin  $C_6H_3O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$  (S. 823). B. Man nitriert das Monobenzoat des Resorcins in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,2) und verseift das entstandene Gemisch mit 10%iger Natronlauge (KAUFFMANN, KUGEL, B. 44, 755). — Citronengelbe Nadelchen (aus  $CCl_4$ ). F: 122° (K., K.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, heißem Benzol, schwer löslich in  $CCl_4$ , sehr wenig in  $CS_2$  (K., K.). Erniedrigt die elektrische Leitfähigkeit wäbr. Borsäurelösungen in geringem Maße (BÖSEKEN, R. 34, 276).

4-Nitro-resorcindimethyläther  $C_6H_3O_4N = O_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 824). B. Durch Einw. von überschüssigem Natriummethylat auf 2.4-Dichlor-1-nitro-benzol in Methanol bei 85° (HOLLEMAN, DE MOOY, R. 35, 15). In geringer Menge aus 2.4-Difluor-1-nitro-benzol bei der Einw. von 1 Mol Natriummethylat in Methanol (SWARTS, R. 35, 164). Aus den beiden 4-Nitro-resorcinmonobenzoaten durch Behandeln mit Dimethylsulfat in Natronlauge (KAUFFMANN, KUGEL, B. 44, 755). — F: 75,5° (H., DE M.), 75° (K., K.), 73° (Sw.).

4-Nitro-resorcin-3-äthyläther  $C_6H_3O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 824). B. Aus 6-Nitro-3-amino-phenetol durch Diazotieren und Zersetzen des Reaktionsproduktes (REVERDIN, LOKIETEK, Bl. [4] 19, 256). — F: 130—131°.

6-Chlor-4-nitro-resorcin-1-methyläther  $C_6H_3O_4NCl = HO \cdot C_6H_3Cl(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Behandlung des aus 4.5-Dinitro-2-amino-anisol mit Nitrit entstehenden 6-Nitro-4-diazo-resorcin-3-methyläthers (Syst. No. 2199) mit CuCl in salzsaurer Lösung (NOELTING, STEINLE, Bl. [4] 17, 397). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, ziemlich löslich in siedendem Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Das Natriumsalz ist orangegelb, das Kaliumsalz orangefarben.

2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin  $C_6H_3O_4NBr_2 = HO \cdot C_6H_3Br_2(NO_2) \cdot OH$  (S. 826). B. Aus 5-Nitro-2.4-dioxy-phenylarsinsäure und Brom in Eisessig (BAUER, B. 48, 517). —  $NH_4C_6H_3O_4NBr_2$ . Tiefgelbe Prismen (RAIFORD, HEYL, Am. 44, 216).

2.4-Dinitro-resorcin  $C_6H_3O_4N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$  (S. 827). B. Durch Nitrierung von 2-Nitro-resorcin mit Salpetersäure (D: 1,51) bei 0° (VERMEULEN, R. 38, 106). — F: 146°. — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit überschüssigem Dimethylsulfat auf dem Wasserbad entstehen 2.4-Dinitro-resorcindimethyläther und geringe Mengen 2.4-Dinitro-resorcin-1-methyläther.

2.4-Dinitro-resorcin-1-methyläther  $C_6H_3O_4N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 827). B. In geringer Menge beim Erhitzen des Kaliumsalzes des 2.4-Dinitro-resorcins mit überschüssigem Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (VERMEULEN, R. 38, 107). Beim Kochen von diazotiertem 2.4-Dinitro-3-amino-anisol mit Wasser (REVERDIN, WIDMER, B. 46, 4074). Aus 2.6-Dinitro-4-amino-resorcindimethyläther durch Einw. von  $NaNO_2$  in schwefelsaurer Lösung und Kochen der Lösung mit Alkohol (V.). — F: 108° (V.). Löslich in siedendem Wasser (V.).

2.4-Dinitro-resorcindimethyläther  $C_6H_3O_4N_2 = C_6H_3(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$  (S. 827). B. Durch Einw. von Dimethylsulfat auf die Kaliumsalze von 2.4-Dinitro-resorcin oder 2.4-Dinitro-resorcin-1-methyläther (VERMEULEN, R. 38, 107). Aus 2-Nitro-resorcindimethyläther

durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur (V.). — F: 72—73°. — Gibt bei der Reduktion mit  $\text{NH}_4\text{SH}$  oder mit  $\text{SnCl}_2$  in alkoh. Salzsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid 2-Nitro-4-acetamino-resorcindimethyläther; arbeitet man mit  $\text{SnCl}_2$  in wäbr. Lösung, so entsteht 2,4-Bis-acetamino-resorcindimethyläther. Liefert bei der Nitrierung 2,4,6-Trinitro-resorcindimethyläther.

**2,4-Dinitro-resorcin-3-äthyläther**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Einleiten von Stickoxyden in eine auf 50° erwärmte alkoh. Lösung von 2,4-Dinitro-3-aminophenol (BAMBERGER, B. 48, 1356; vgl. B. 49, 1257). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 122—122,5°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Ligroin und Petroläther. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180—200° 2,4-Dinitro-resorcin.

**4,6-Dinitro-resorcindimethyläther**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$  (S. 828). B. Aus 3,4,5-Trinitro-anisol durch Behandlung mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (VERMEULEN, R. 31, 103; C. 1912 I, 724). — F: 131°.

**4,6-Dinitro-resorcin**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$  (S. 828). Liefert, in Eisessig suspendiert, bei der Reduktion mit  $\text{SnCl}_2$  und Salzsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid 6-Nitro-4-acetamino-resorcin und 4,6-Bis-acetamino-resorcin (HELLER, SOURLIS, B. 43, 2583).

**4,6-Dinitro-resorcinmonomethyläther**  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (S. 828). B. Beim Erhitzen von 5-Chlor-2,4-dinitro-anisol mit wasserfreiem Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 180° (BORSCHKE, B. 50, 1351). Aus Resorcinmonomethyläther und Salpetersäure (D: 1,48) bei —10° (B.). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: 113°.

**4,6-Dinitro-resorcindimethyläther**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$  (S. 828). B. Durch Einw. von methylalkoholischer Natriummethylatlösung auf 2,4,5-Trinitro-anisol (VERMEULEN, R. 31, 102; C. 1912 I, 724) oder auf 4,6-Difluor-1,3-dinitro-benzol (SWARTS, R. 35, 160). — F: 157° (V.), 155,4° (Sw.). — Wird durch  $\text{SnCl}_2$  und alkoh. Salzsäure zu 6-Nitro-4-amino-resorcindimethyläther reduziert (V., R. 38, 110). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) und konz. Schwefelsäure 2,4,6-Trinitro-resorcindimethyläther (V.).

**4,6-Dinitro-resorcinmonophenyläther**, **4,6-Dinitro-3-oxy-diphenyläther**  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Durch Erhitzen von 5-Chlor-2,4-dinitro-diphenyläther mit wasserfreiem Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 180° (BORSCHKE, B. 50, 1352). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118°.

**4,6-Dinitro-resorcindiacetat**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von 4,6-Dinitro-resorcin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (HELLER, SOURLIS, B. 43, 2582). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin.

**6-Brom-2,4-dinitro-resorcin**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_2\text{Br} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{HBr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$ . Über die Beziehung zu der S. 829 unter diesem Namen beschriebenen Verbindung, deren Konstitution unbewiesen ist, ist nichts bekannt. — B. Aus 3,5-Dinitro-2,4-dioxy-phenylarsinsäure durch Einw. von Brom in Alkohol (BAUER, B. 48, 517). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 89° bis 90°.

**2-Brom-4,6-dinitro-resorcin**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_2\text{Br} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{HBr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$  (S. 829). B. Aus 3,5-Dibrom- $\beta$ -resorcyssäure durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (v. HEMMELMAYR, M. 33, 981). Aus 4-Brom-2,6-dinitro- $\alpha$ -resorcyssäure durch Kochen mit Wasser (v. H.).

**2-Brom-4,6-dinitro-resorcindiacetat**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{HBr}(\text{NO}_2)_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Durch Acetylierung von 2-Brom-4,6-dinitro-resorcin (v. HEMMELMAYR, M. 33, 993). Durch Kochen von 4-Brom-2,6-dinitro- $\alpha$ -resorcyssäure mit Acetanhydrid (v. H.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°. Schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther.

**2,4,6-Trinitro-resorcin**, **Styphninsäure**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$  (S. 830). B. Durch Einw. von Salpetersäure auf m-Fluor-phenol in Schwefelsäure (SWARTS, C. 1913 II, 761). Durch Erwärmen von 2-Nitro-resorcin mit Salpetersäure (D: 1,2) (VERMEULEN, R. 38, 107). Durch Einw. von Stickoxyden auf Resorcin-disulfonsäure-(4,6) oder auf die Sulfurierungsprodukte von m-Nitro-phenol und m-Oxy-benzoesäure (DATTA, VARMA, Am. Soc. 41, 2043). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 4-Nitro-salicylsäure (BORSCHKE, A. 390, 19). — Darst. Zur Darstellung nach MELZ, ZETTER (B. 12, 681, 2037) vgl. JEFFREY, J. 51, 355; C. 1923 III, 770. — F: 175,5° (J.). Die bei 25° gesättigte wäbr. Lösung ist 0,0218-molar (KNOX, RICHARDS, Soc. 115, 522). Löslichkeit in Salzsäure und Salpetersäure verschiedener Konzentration bei 25°: K., R. Thermische Analyse der binären Systeme mit 1,3,5-Trinitro-benzol (Eutektikum bei 83,2° und 64 Gew.-% 1,3,5-Trinitro-



benzol), 2.4.6-Trinitro-toluol (Eutektikum bei 67,6° und 80,7 Gew.-% 2.4.6-Trinitro-toluol), 2.4.6-Trinitro-m-xylo (Eutektikum bei 141,0° und 38,2 Gew.-% 2.4.6-Trinitro-m-xylo),  $\alpha$ -Nitro-naphthalin (Eutektikum bei 45,2° und 84,3 Gew.-%  $\alpha$ -Nitro-naphthalin), Diphenyl (Eutektikum bei 61,5° und 83,4 Gew.-% Diphenyl), 5-Nitro-acenaphthen (Eutektikum bei 80,3° und 47,7 Gew.-% 5-Nitro-acenaphthen), Diphenylmethan (Eutektikum bei 22,6° und 97,5 Gew.-% Diphenylmethan), Dibenzyl (Eutektikum bei 50,7° und 93,6 Gew.-% Dibenzyl), Triphenylmethan (Eutektikum bei 94,2° und 96 Gew.-% Triphenylmethan): Jm. Über die thermische Analyse anderer Systeme siehe bei den additionellen Verbindungen.

Über die Anwendung der Styphninsäure oder ihres Bleisalzes in der Sprengtechnik vgl. KAST, Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1921], S. 282; v. HEBZ, D. R. P. 285902; C. 1915 II, 452.

**Additionelle Verbindungen.** Durch thermische Analyse hat JEFFREY (Z. 51, 357; C. 1923 III, 770) die Existenz folgender Verbindungen nachgewiesen: Verbindung mit Naphthalin  $C_{10}H_8O_2N_2 + C_{10}H_8$ . F: 165,5°. Bildet Eutektika mit 2.4.6-Trinitro-resorcin bei 148,8° und 13,6 Gew.-% Naphthalin und mit Naphthalin bei 79,2° und 95,7 Gew.-% Naphthalin. — Verbindung mit  $\alpha$ -Chlor-naphthalin  $C_{10}H_7O_2N_2 + C_{10}H_7Cl$ . F: 109,8° (Zers.). — Verbindung mit  $\alpha$ -Brom-naphthalin  $C_{10}H_7O_2N_2 + C_{10}H_7Br$ . F: 101,2°. — Verbindung mit  $\beta$ -Brom-naphthalin  $C_{10}H_7O_2N_2 + C_{10}H_7Br$ . F: 131,7° (Zers.). Bildet ein Eutektikum mit  $\beta$ -Brom-naphthalin bei 56,9° und 97,8 Gew.-%  $\beta$ -Brom-naphthalin. — Verbindung mit Acenaphthen  $C_{12}H_8O_2N_2 + C_{12}H_8$ . F: 156,0°. Bildet Eutektika mit 2.4.6-Trinitro-resorcin bei 136,1° und 21,7 Gew.-% Acenaphthen und mit Acenaphthen bei 89,5° und 89,3 Gew.-% Acenaphthen. — Verbindung mit Fluoren  $C_{12}H_8O_2N_2 + C_{12}H_8$ . F: 127,5° (Zers.). Bildet ein Eutektikum mit Fluoren bei 97,1° und 75,6 Gew.-% Fluoren. — Verbindung mit Stilben  $C_{12}H_8O_2N_2 + C_{12}H_8$ . F: 142,4° (Zers.). Bildet ein Eutektikum mit Stilben bei 114,6° und 80,8 Gew.-% Stilben. — Verbindung mit Anthracen  $C_{12}H_8O_2N_2 + C_{12}H_8$ . F: 176,3°. Bildet Eutektika mit 2.4.6-Trinitro-resorcin bei 151,4° und 15,5 Gew.-% Anthracen und mit Anthracen bei 170,1° und 54,6 Gew.-% Anthracen. — Verbindung mit Phenanthren  $C_{12}H_8O_2N_2 + C_{12}H_8$ . F: 132,7°. Bildet Eutektika mit 2.4.6-Trinitro-resorcin bei 125,6° und 29,3 Gew.-% Phenanthren und mit Phenanthren bei 85,7° und 81,7 Gew.-% Phenanthren. — Verbindung mit Reten  $C_{12}H_8O_2N_2 + C_{12}H_8$ . F: 135,7°. Bildet Eutektika mit 2.4.6-Trinitro-resorcin bei 125,6° und 33,6 Gew.-% Reten und mit Reten bei 76,2° und 83,4 Gew.-% Reten. — Verbindung mit  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin  $C_{12}H_8O_2N_2 + C_{17}H_{14}$ . F: 134,3°. Bildet ein Eutektikum mit  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin bei 47,5° und 98,2 Gew.-%  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin.

**2.4.6-Trinitro-resorcinmonomethyläther**  $C_6H_3O_2N_3 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 832). B. Durch längeres Kochen von 2.3.4.6-Tetranitro-anisol mit Wasser (CLAESSEN, D. R. P. 289446; C. 1916 I, 240).

**2.4.6-Trinitro-resorcindimethyläther**  $C_6H_3O_2N_3 = C_6H_2(NO_2)_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 832). B. Bei Einw. von Salpetersäure (D. 1,5) und konz. Schwefelsäure in der Kälte auf 2.4-Dinitro- und 4.6-Dinitro-resorcindimethyläther (VERMEULEN, R. 38, 107).

#### Schwefelanaloga des Resorcins und ihre Derivate.

**3-Oxy-1-mercapto-benzol, 3-Oxy-thiophenol, Monothioresorcin**  $C_6H_4OS = HO \cdot C_6H_3 \cdot SH$ . B. Aus Monothioresorcin-O-carbonsäureäthylester beim Kochen mit verd. Natronlauge (ZINCKE, EBEL, B. 47, 927). Durch Reduktion von m-Phenolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure (SZATHMÁRY, B. 43, 2487). — Krystallmasse von stechendem Geruch (Sz.; Z., E.) und ätzenden Eigenschaften (Z., E.). F: 16—47° (Z., E.).  $Kp_{24}$ : 168° (Z., E.). Mit Wasserdampf flüchtig (Z., E.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin, schwer löslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die in Grün und zuletzt in Blau übergeht. — Wird durch Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung zu Bis-[3-oxy-phenyl]-disulfid oxydiert (Z., E.). —  $Pb(C_6H_3OS)_2$ , Gelb. Unlöslich in Wasser (Sz.).

**3-Methoxy-1-mercapto-benzol, 3-Methoxy-thiophenol, Monothioresorcin-O-methyläther**  $C_6H_4OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot SH$  (S. 833). B. Durch Reduktion von m-Anisolsulfonsäurechlorid mit Zinkstaub und siedendem Alkohol (FRIES, ENGELHARTZ, A. 407, 211). —  $Kp_{24}$ : 112—114°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 2.6-Dimethoxy-thianthren.

**3-Oxy-1-methylmercapto-benzol, Methyl-[3-oxy-phenyl]-sulfid, Monothioresorcin-S-methyläther**  $C_6H_4OS = HO \cdot C_6H_3 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Monothioresorcin-S-methyläther-O-carbonsäureäthylester mit alkoholisch-wässriger Natronlauge (ZINCKE, EBEL, B. 47, 928). — Krystallmasse. F: 15°.  $Kp$ : 224° (geringe Zers.);  $Kp_{24}$ : 148—151°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Benzin. — Liefert mit 1 Mol Brom in Chloroform Methyl-[4 (oder 6)-brom-3-oxy-phenyl]-sulfid, mit 2 Mol Brom Methyl-[4.6-dibrom-3-oxy-phenyl]-sulfid; mit mehr Brom entsteht Methyl-[4.6-dibrom-

3-oxy-phenyl]-sulfididibromid (S. 408). Liefert bei der Einw. von  $\text{NaNO}_2$  in Eisessig Methyl-[6-nitroso-3-oxy-phenyl]-sulfid (Syst. No. 771). Beim Schmelzen mit Phthalsäureanhydrid und  $\text{ZnCl}_2$  bildet sich der Dimethyläther des Dithiofluoresceins. — Ruft Hautentzündungen hervor.

**Methyl-[3-oxy-phenyl]-sulfoxyd**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{S} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Oxydation von Monothioresorcin-S-methyläther-O-carbonsäureäthylester mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig unter Kühlung und Verseifung des Reaktionsproduktes mit verd. Natronlauge (ZINCKE, EBEL, B. 47, 929). — Öl.

**Methyl-[3-oxy-phenyl]-sulfon**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{S} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Kochen von Kohlensäure-äthylester-[3-methylsulfon-phenylester] mit 2n-Natronlauge (ZINCKE, EBEL, B. 47, 930). — Nadeln (aus Benzol). F:  $84-85^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, weniger in Benzol.

**Dimethyl-[3-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ . B. Das Jodid entsteht aus Monothioresorcin-S-methyläther und  $\text{CH}_3\text{I}$  bei  $100^\circ$  (ZINCKE, EBEL, B. 47, 929). —  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OS} \cdot \text{I}$ . Krystalle (aus Eisessig). F:  $97-98^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. —  $2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OS} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Hellgelbe Spieße. F:  $148-149^\circ$  (Zers.).

**Dimethyl - [3 - methoxy - phenyl] - sulfoniumhydroxyd**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ . B. Das methylschwefelsäure Salz entsteht durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Bleisalz des 3-Methoxy-thiophenols (KEHRMANN, SAVA, B. 45, 2899). —  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OS} \cdot \text{I}$ . Nadeln (aus Wasser). F: ca.  $122^\circ$  (Zers.). — Perchlorat. F:  $122^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OS} \cdot \text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Prismen (aus Wasser). F:  $134-135^\circ$  (Zers.). —  $2\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OS} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Orangefarbene Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Dichromat. Krystalle. F:  $67-70^\circ$ . — Pikrat. F:  $130-132^\circ$ . Löslich in heißem Wasser.

**Bis-[3-oxy-phenyl]-sulfid, 3,3'-Dioxy-diphenylsulfid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S} = (\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}$ . B. Aus Bis-[6-brom-3-oxy-phenyl]-sulfid durch Behandeln mit Zinkpulver und Kalilauge (TASSINARI, G. 17, 92; 23 I, 194; vgl. auch MARTINET, HAEHL, C. r. 173, 777; GRANDMOUGIN, C. r. 174, 168). — Blättchen. F:  $128-129^\circ$  bzw.  $130^\circ$  (T.). — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (T.).

**Bis-[3-oxy-phenyl]-sulfon, 3,3'-Dioxy-diphenylsulfon**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S} = (\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}_3$ . B. Man acetyliert Bis-[3-oxy-phenyl]-sulfid, oxydiert das Acetylderivat und verseift das Reaktionsprodukt mit alkoh. Kalilauge (TASSINARI, G. 19, 345; 23 I, 194). Durch Verkochen der Diazoverbindung aus Bis-[3-amino-phenyl]-sulfon (HEFELMANN, C. 1885, 886; J. 1885, 1591; T. G. 23 I, 195). — Krystalle. F:  $186-187^\circ$  (T., G. 19, 345),  $190-191^\circ$  (T., G. 23 I, 195),  $179^\circ$  (H.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Essigsäure (T., G. 19, 345).

**Kohlensäure-äthylester-[3-mercapto-phenylester], Monothioresorcin-O-carbonsäureäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S} = \text{HS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Reduktion von 1-[Carb-äthoxy-oxy]-benzol-sulfonsäure-(3)-chlorid mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure bei  $30^\circ$  bis  $40^\circ$  (ZINCKE, EBEL, B. 47, 926). — Wurde nicht rein erhalten. Stark lichtbrechendes Öl von unangenehmem Geruch. Ruft auf der Haut Entzündungen hervor. Mit Wasserdampf flüchtig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die nach einiger Zeit in Blau übergeht. Zersetzt sich beim Erhitzen.

**Kohlensäure-äthylester-[3-methylmercapto-phenylester], Monothioresorcin-S-methyläther-O-carbonsäureäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Monothioresorcin-O-carbonsäureäthylester und Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Sodalösung (ZINCKE, EBEL, B. 47, 928). — Wurde nicht rein erhalten. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , isoliert als Methyl-[3-oxy-phenyl]-sulfoxyd, und Kohlensäure-äthylester-[3-methylsulfon-phenylester]. Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Monothioresorcin-S-methyläther.

**Kohlensäure-äthylester-[3-methylsulfon-phenylester]**  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Oxydation von Monothioresorcin-S-methyläther-O-carbonsäureäthylester in Eisessig mit Wasserstoffperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur (ZINCKE, EBEL, B. 47, 930). — Blättchen (aus Benzin). F:  $59^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Benzin. — Beim Kochen mit 2n-Natronlauge entsteht Methyl [3-oxy-phenyl]-sulfon.

**Bis-[3-oxy-phenyl]-disulfid, 3,3'-Dioxy-diphenyldisulfid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . B. Durch Einw. von Kaliumferrieyanid auf Monothioresorcin in alkal. Lösung (ZINCKE, EBEL, B. 47, 928). — Nadeln (aus Benzin). F:  $94-95^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem Wasser.

**Bis-[6-brom-3-oxy-phenyl]-sulfid, 6,6'-Dibrom-3,3'-dioxy-diphenylsulfid**  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2\text{S} = (\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br})_2\text{S}$ . B. Beim Vermischen der Lösungen von p-Brom-phenol

und  $SnCl_4$  in  $CS_2$  (TASSINARI, *G.* 17, 91; 23 I, 194). — F: 175—176°. — Läßt sich durch Behandlung mit Zinkstaub und Kalilauge in Bis-[3-oxy-phenyl]-sulfid überführen.

**Methyl-[4 (oder 6)-brom-3-oxy-phenyl]-sulfid, 4 (oder 6)-Brom-1-thio-resorcin-S-methyläther**  $C_7H_5OBr_2S = HO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Aus Monothioresorcin-S-methyläther und 1 Mol Brom in Chloroform (ZINCKE, EBEL, *B.* 47, 930). — Bräunliches Öl. — Gibt eine bei 112—113° schmelzende Benzoylverbindung.

**Methyl-[4,6-dibrom-3-oxy-phenyl]-sulfid, 4,6-Dibrom-monothioresorcin-S-methyläther**  $C_7H_3OBr_4S = HO \cdot C_6H_3Br_4 \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Aus Monothioresorcin-S-methyläther und 2 Mol Brom in Chloroform (ZINCKE, EBEL, *B.* 47, 931). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 83—84°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Benzin.

**Methyl-[4,6-dibrom-3-oxy-phenyl]-sulfoxyd**  $C_7H_5O_2Br_2S = HO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot SO \cdot CH_3$ . **Methyl-[4,6-dibrom-3-oxy-phenyl]-sulfiddibromid**  $C_7H_3OBr_4S = HO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot S(CH_3)_2$ . *B.* Aus Methyl-[4,6-dibrom-3-oxy-phenyl]-sulfid und Brom in Chloroform (ZINCKE, EBEL, *B.* 47, 931). — Rotbraune Tafelchen. — Gibt leicht Brom ab. Wird durch Wasser zersetzt.

**1,3-Dimercapto-benzol, m-Phenylendimercaptan, Dithioresorcin, „Thioresorcin“**  $C_6H_6S_2 = HS \cdot C_6H_4 \cdot SH$  (*S.* 834). *B.* Aus dem Dichlorid der m-Benzoldisulfonsäure durch elektrolytische Reduktion in alkoh. Schwefelsäure an Bleikathoden, neben anderen Produkten (FICHTER, TAMM, *B.* 43, 3035). Man diazotiert Metanilsäure, führt die Diazoniumverbindung mit  $Na_2S_2$  in das Dinatriumsalz des Bis-[3-sulfo-phenyl]-disulfids über, verwandelt dieses in das entsprechende Dichlorid und reduziert mit Zinkstaub und Salzsäure (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3471). — Zur *Darst.* aus dem Dichlorid der m-Benzoldisulfonsäure durch Reduktion mit Zink und Salzsäure vgl. *Z., Kr.*; FINZI, *G.* 43 II, 648; 44 I, 580. — F: 25° (*Z., Kr.*; *F.*). Kp: 245° (*F.*); Kp<sub>25</sub>: 141° (*F.*); Kp<sub>17</sub>: 123° (*Z., Kr.*; *F.*). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln und in Alkali, löslich in Ammoniak (*Z., Kr.*). — Wird in ammoniakalischer Lösung durch Luft oder in alkoholisch-alkalischer Lösung durch Wasserstoffperoxyd zu einer Verbindung  $C_{12}H_8S_4$  (s. u.) oxydiert (*Z., Kr.*). Liefert mit Chlor in Eisessig das Dichlorid der m-Benzoldisulfonsäure, mit Chlor in Chloroform 4,6-Dichlor-1,3-bis-chlormercapto-benzol (*Z., Kr.*; *Z.*, *B.* 44, 770). Liefert mit  $\omega$ -Brom-acetophenon in alkal. Lösung Dithioresorcindiphenacyläther (*F.*). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitrobenzol  $C_6H_3S_4 + C_6H_3O_6N_3$ . Hellgelbe Krystalle. F: 76—77° (SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1348).

Verbindung  $C_{12}H_8S_4$ . Zur Konstitution vgl. ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3468. — *B.* Aus Dithioresorcin durch Oxydation mit Luft in ammoniakalischer Lösung oder mit Wasserstoffperoxyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (*Z., Kr.*; vgl. a. FICHTER, TAMM, *B.* 43, 3035). Neben anderen Produkten bei der Reduktion des Dichlorids der m-Benzoldisulfonsäure mit Zinkstaub und Salzsäure (*Z., Kr.*). — Gelblich-weißes, amorphes Pulver. Schwer löslich. — Wird, in Eisessig suspendiert, durch Chlor in das Dichlorid der m-Benzoldisulfonsäure übergeführt (*Z., Kr.*).

**1,3-Bis-methylmercapto-benzol, m-Phenyl-bis-methylsulfid, Dithioresorcin-dimethyläther**  $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(S \cdot CH_3)_2$  (*S.* 834). *B.* Aus Dithioresorcin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3474). — Stark lichtbrechende, eigenartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>17</sub>: 149° (*Z., K.*). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (*Z., K.*). — Läßt sich durch Wasserstoffperoxyd in Eisessig zu m-Phenyl-bis-methylsulfoxyd und m-Phenyl-bis-methylsulfon oxydieren (*Z., K.*). Liefert in Eisessig bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) m-Phenyl-bis-methylsulfoxyd und wenig 4-Nitro-dithioresorcindimethyläther (*Z., K.*). Liefert mit Chlor in Eisessig 4,6-Dichlor-dithioresorcindimethyläther, mit Chlor in Chloroform Dithioresorcin-bis-trichlormethyläther, mit Brom in Chloroform das Dibromid des 4,6-Dibrom-dithioresorcindimethyläthers (*S.* 412) (*Z., K.*). Gibt bei der Sulfurierung mit konz. Schwefelsäure, in besserer Ausbeute mit rauchender Schwefelsäure (ca. 20%  $SO_3$ -Gehalt) und nachfolgendem Erhitzen mit  $PCl_5$  Dithioresorcin-dimethyläther-disulfonsäure-(4,6)-dichlorid (POLLAK, *M.* 35, 1458).

**1,3-Bis-methylsulfoxyd-benzol, m-Phenyl-bis-methylsulfoxyd**  $C_8H_{10}O_2S_2 = C_6H_4(SO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Dithioresorcindimethyläther in Eisessig durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3477). — Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig. — Gibt mit Bromwasserstoff in Chloroform 4,6-Dibrom-dithioresorcindimethyläther.

**1,3-Bis-methylsulfon-benzol, m-Phenyl-bis-methylsulfon**  $C_8H_{10}O_2S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot CH_3)_2$  (*S.* 834). *B.* Aus Dithioresorcindimethyläther in Eisessig durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3478). — Blätter (aus Eisessig). F: 196° bis 197°. Ziemlich löslich in Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Chloroform.

**1.3-Bis-äthylmercapto-benzol**, *m*-Phenylen-bis-äthylsulfid, Dithioresorcin-diäthyläther  $C_{10}H_{12}S_2 = C_6H_4(S \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Dithioresorcin und Diäthylsulfat in alkal. Lösung (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3474). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit.  $K_{P18-19} = 164^\circ$ . Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Brom in Chloroform das Tetrabromid des 4.6-Dibrom-dithioresorcin-diäthyläthers (S. 412).

**1.3-Bis-äthylsulfoxyd-benzol**, *m*-Phenylen-bis-äthylsulfoxyd  $C_{10}H_{14}O_2S_2 = C_6H_4(SO \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Dithioresorcin-diäthyläther in Eisessig durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3478). — Ölige Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Gibt bei der Einw. von Bromwasserstoff in Chloroform 4.6-Dibrom-dithioresorcin-diäthyläther.

**1.3-Bis-äthylsulfon-benzol**, *m*-Phenylen-bis-äthylsulfon  $C_{10}H_{14}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (S. 834). *B.* Aus Dithioresorcin-diäthyläther in Eisessig durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3478). — F:  $142^\circ$ . Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

***m*-Phenylen-bis-pikrylsulfid**, Dithioresorcin-dipikryläther  $C_{18}H_{10}O_{12}N_6S_2 = C_6H_2[SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3]_2$ . *B.* Aus Dithioresorcin und Pikrylchlorid in alkoh. Lösung (POLLAKE, *M.* 35, 1454). — Orangefarbene Schuppen (aus Eisessig). F:  $207-211^\circ$ . Leicht löslich in Benzol, Essigester und heißem Eisessig.

**1.3-Bis-benzylmercapto-benzol**, *m*-Phenylen-bis-benzylsulfid, Dithioresorcin-dibenzyläther  $C_{20}H_{18}S_2 = C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Dithioresorcin und Benzylchlorid in wäbr. Natronlauge (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3475) oder in alkoholisch-wässriger Natronlauge (FINZI, *G.* 44 I, 602). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $60^\circ$  (F.),  $50^\circ$  (Z., KR.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in siedendem Petroläther, Alkohol und Essigsäure (F.; Z., KR.). — Absorbiert in trockenem Zustande bei niedriger Temperatur 8 Atome Chlor; bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich das Reaktionsprodukt unter Bildung von 4.6-Dichlor-1.3-bis-chlormercapto-benzol (F., *G.* 46 II, 201). Bei der Einw. von Chlor in Chloroform entstehen 4.6-Dichlor-1.3-bis-chlormercapto-benzol und Benzalchlorid (Z., KR.). Liefert mit Brom in Chloroform oder Äther 4.6-Dibrom-dithioresorcin-dibenzyläther; bei der Einw. von konz. Salpetersäure entsteht 4-Nitro-dithioresorcin-dibenzyläther (F., *G.* 44 I, 603).

**1.3-Bis-benzylsulfoxyd-benzol**, *m*-Phenylen-bis-benzylsulfoxyd  $C_{20}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Dithioresorcin-dibenzyläther in Eisessig durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3479). — Kristalle (aus Benzol-Benzin). F:  $131^\circ$  (Z., KR.). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Benzin (Z., KR.). — Absorbiert in trockenem Zustande bei niedriger Temperatur 2 Mol HCl (FINZI, *G.* 46 II, 202).

**1.3-Bis-benzylsulfon-benzol**, *m*-Phenylen-bis-benzylsulfon  $C_{20}H_{18}O_4S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$  (S. 835). *B.* Aus Dithioresorcin-dibenzyläther in Eisessig durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbade (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3479). — F:  $229^\circ$ . Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

**1.3-Bis-trichlormethylmercapto-benzol**, *m*-Phenylen-bis-trichlormethylsulfid, Dithioresorcin-bis-trichlormethyläther  $C_6H_4Cl_6S_2 = C_6H_4(S \cdot CCl_3)_2$ . *B.* Durch Einw. von Chlor auf Dithioresorcin-dimethyläther in Chloroform (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3475) und auf Dithioresorcin-S.S-diessigsäure in Chloroform (FINZI, *G.* 46 II, 200). — Kristalle (aus Alkohol oder Chloroform). F:  $106^\circ$  (Z., KR.; F.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig (Z., KR.). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin Dithioresorcin und N.N'.N''.Triphenyl-guanidin (Z., KR.).

***m*-Phenylen-bis-thioglykolsäure**, Dithioresorcin-S.S-diessigsäure  $C_{10}H_{10}O_4S_2 = C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (S. 835). Das von GABRIEL (*B.* 12, 1639) beschriebene Produkt ist ein Gemisch von Dithioresorcin-S.S-diessigsäure und etwas Dithiohydrochinon-S.S-diessigsäure, da das Ausgangsprodukt mit Dithiohydrochinon verunreinigt war (FINZI, *G.* 44 I, 579). — *B.* Zur Bildung vgl. F., *G.* 44 I, 582. — Prismen (aus Alkohol). F:  $132^\circ$  (F.),  $129-131^\circ$  (unkorr.) (POLLAKE, *M.* 34, 1682). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und siedendem Wasser, wenig in Äther, unlöslich in Petroläther (F.; P.). — Bei der Einw. von Chlor in Chloroform entsteht Dithioresorcin-bis-trichlormethyläther (F., *G.* 46 II, 200). Liefert mit Brom in essigsaurer Lösung  $\alpha$ -Brom-dithioresorcin-S.S-diessigsäure (F., *G.* 44 I, 584). Gibt mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur 4-Nitro-dithioresorcin-S.S-diessigsäure (F., BORTIGLIERI, *G.* 46 II, 118). —  $Ag_2C_{10}H_8O_6S_2$ . Löslich in Säuren und in Ammoniak.

***m*-Phenylen-bis-sulfoxydessigsäure**  $C_{10}H_{10}O_6S_2 = C_6H_4(SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Durch Oxydation von Dithioresorcin-S.S-diessigsäure mit der berechneten Menge Wasserstoffperoxyd in Essigsäure (FINZI, *G.* 44 I, 584). — Weiße, amorphe Masse. Löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther. —  $Ag_2C_{10}H_8O_6S_2$ .

m-Phenylen-bis-sulfonessigsäure  $C_{10}H_{10}O_6S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (S. 835). B. Durch Oxydation von Dithioresorcin-S-S-diessigsäure mit der berechneten Menge Wasserstoffperoxyd in Essigsäure (FINZI, G. 44 I, 584). — Weiße, amorphe Masse. —  $Ag_2C_{10}H_8O_6S_4$ .

4-Chlor-1.3-dimercapto-benzol, 4-Chlor-dithioresorcin  $C_6H_5ClS_2 = C_6H_5Cl(SH)_2$ . B. Durch Erhitzen von 4-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid mit Zinn und Salzsäure (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 194). — Hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl von anhaftendem Geruch.  $Kp_{15-16}$ : 145—146°. — Gibt mit 2 Mol Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von 2 Mol KOH in Wasser 4 (oder 6)-Chlor-1-mercapto-3-carbäthoxymercapto-benzol; mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester entsteht 4-Chlor-dithioresorcin-S-S-dicarbonssäurediäthylester.

4-Chlor-1.3-bis-methylmercapto-benzol, 4-Chlor-dithioresorcindimethyläther  $C_6H_5ClS_2 = C_6H_5Cl(S \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Behandeln der Lösung von 4-Chlor-1.3-dimercapto-benzol in Kalilauge mit Dimethylsulfat (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 195). — Gelbliches Öl.  $Kp_{15}$ : 177—179°.

4-Chlor-1.3-bis-[2.4.6-trinitro-phenylmercapto]-benzol, 4-Chlor-dithioresorcin-dipikryläther  $C_{16}H_5O_{12}N_6ClS_2 = C_6H_5Cl[S \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$ . B. Durch Erwärmen der alkoh. Lösung von 4-Chlor-1.3-dimercapto-benzol mit Pikrylchlorid (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 197). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 201—204°.

4-Chlor-1.3-bis-acetylmercapto-benzol, 4-Chlor-dithioresorcin-diacetat  $C_{10}H_9O_5ClS_2 = C_6H_5Cl(S \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dimercapto-benzol mit Natriumacetat und Acetanhydrid (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 197). — Widerlich riechendes Öl.  $Kp_{15}$ : 214—217°.

4 (oder 6)-Chlor-1-mercapto-3-carbäthoxymercapto-benzol, 4 (oder 6)-Chlor-dithioresorcin-S-carbonsäureäthylester  $C_6H_5O_2ClS_2 = HS \cdot C_6H_4Cl \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Schütteln von 1 Mol 4-Chlor-1.3-dimercapto-benzol in 2 Mol Kalilauge mit 2 Mol Chlorameisensäureäthylester (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 195). —  $Kp_{15}$ : 204°.

4-Chlor-1.3-bis-carbäthoxymercapto-benzol, 4-Chlor-dithioresorcin-S-S-dicarbonssäurediäthylester  $C_{12}H_{11}O_4ClS_2 = C_6H_5Cl(S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Schütteln einer Lösung von 4-Chlor-1.3-dimercapto-benzol in Kalilauge mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 196). — Nadeln (aus Alkohol). F: 48—49°. Leicht löslich in kaltem Benzol, Ligroin, Eisessig, heißem Methanol und Alkohol.

4-Chlor-1.3-bis-carboxymethylmercapto-benzol, 4-Chlor-dithioresorcin-S-S-diessigsäure  $C_{10}H_9O_5ClS_2 = C_6H_5Cl(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch Erwärmen von 4-Chlor-1.3-dimercapto-benzol in Kalilauge mit Chloressigsäure (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 194). — Nadeln (aus Wasser). F: 159—160°.

4.6-Dichlor-1.3-dimercapto-benzol, 4.6-Dichlor-dithioresorcin  $C_6H_4Cl_2S_2 = C_6H_4Cl_2(SH)_2$ . B. Durch Erhitzen von 4.6-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid mit Zinn und konz. Salzsäure (POLLAK, WIENERBERGER, M. 35, 1473). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 113—115°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Äther, Benzol,  $CS_2$ , siedendem Ligroin, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bildet in alkoholischer, schwach ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd ein amorphes Produkt der Zusammensetzung  $(C_6H_4Cl_2S_2)_x$  (S. 411). Liefert mit Chlor in Chloroform 4.6-Dichlor-1.3-bis-chlormercapto-benzol.

4.6-Dichlor-1.3-bis-methylmercapto-benzol, 4.6-Dichlor-dithioresorcindimethyläther  $C_6H_4Cl_2S_2 = C_6H_4Cl_2(S \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Dithioresorcindimethyläther und Chlor in Eisessig (ZINCKE, KRÜGER, B. 45, 3475). Aus 4.6-Dichlor-1.3-dimercapto-benzol und Dimethylsulfat in Gegenwart von Kalilauge (POLLAK, WIENERBERGER, M. 35, 1475). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123—125° (P., W.), 123° (Z., Kb.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, Eisessig und Alkohol (Z., Kb.; P., W.). — Liefert in Eisessig bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,4) 4.6-Dichlor-1-methylmercapto-3-methylsulfoxyd-benzol, bei der Einw. von rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure oder von Wasserstoffperoxyd in der Kälte 4.6-Dichlor-1.3-bis-methylsulfoxyd-benzol, bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in der Hitze 4.6-Dichlor-1.3-bis-methylsulfon-benzol (P., W.).

4.6-Dichlor-1-methylmercapto-3-methylsulfoxyd-benzol, Methyl-[4.6-dichlor-3-methylmercapto-phenyl]-sulfoxyd  $C_6H_3OCl_2S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,4) auf 4.6-Dichlor-dithioresorcindimethyläther in Eisessig (POLLAK, WIENERBERGER, M. 35, 1476). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 122—123°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoff in Eisessig 4.6-Dichlor-dithioresorcindimethyläther.

**4.6-Dichlor-1.3-bis-methylsulfoxyd-benzol**  $C_6H_4O_2Cl_2S_2 = C_6H_4Cl_2(SO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 4.6-Dichlor-dithioresorcindimethyläther in Eisessig durch Einw. von rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure oder von Wasserstoffperoxyd (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* 35, 1477). — Schuppen (aus Alkohol). F: 264—266°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Eisessig, löslich in Benzol und Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin und Essigester. — Gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoff in Eisessig 4.6-Dichlor-dithioresorcindimethyläther.

**4.6-Dichlor-1.3-bis-methylsulfon-benzol**  $C_6H_4O_2Cl_2S_2 = C_6H_4Cl_2(SO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 4.6-Dichlor-dithioresorcindimethyläther in Eisessig mit Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* 35, 1478). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236—238°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Wird durch Bromwasserstoff in Eisessig nicht verändert.

**4.6-Dichlor-1.3-bis-[2.4.6-trinitro-phenylmercapto]-benzol**, **4.6-Dichlor-dithioresorcindipikryläther**  $C_{18}H_6O_4N_6Cl_2S_2 = C_6H_2Cl_2[S \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$ . *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dimercapto-benzol und Pikrylchlorid in siedendem Alkohol (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* 35, 1474). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 272—274°. Leicht löslich in Essigester und Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Alkohol, Äther und Ligroin.

**4.6-Dichlor-1.3-bis-acetonylmercapto-benzol**, **4.6-Dichlor-dithioresorcin-diacetonyläther**  $C_{12}H_{10}O_4Cl_2S_2 = C_6H_4Cl_2(S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dichlor-1.3-bis-chlormercapto-benzol mit Aceton (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3473). — Nadeln (aus Benzin). F: 97°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Benzol und Benzin.

**4.6-Dichlor-1.3-bis-acetylmercapto-benzol**, **4.6-Dichlor-dithioresorcin-diacetyläther**  $C_{10}H_8O_4Cl_2S_2 = C_6H_4Cl_2(S \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dimercapto-benzol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* 35, 1474). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64—67°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**4.6-Dichlor-1.3-bis-carbäthoxymercapto-benzol**, **4.6-Dichlor-dithioresorcin-S,S-dicarbonsäurediäthylester**  $C_{12}H_{14}O_4Cl_2S_2 = C_6H_4Cl_2(S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dimercapto-benzol und 2 Mol Chlorameisensäureäthylester in Kalilauge (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* 35, 1475). — Blättchen (aus Alkohol). F: 50—52°. Leicht löslich in Ligroin, Äther, Chloroform, Eisessig, weniger in Alkohol.

**4.6-Dichlor-1.3-bis-carboxymethylmercapto-benzol**, **4.6-Dichlor-dithioresorcin-S,S-diessigsäure**  $C_{10}H_8O_4Cl_2S_2 = C_6H_4Cl_2(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dimercapto-benzol und Chloressigsäure in Kalilauge (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* 35, 1474). — Nadeln (aus Wasser). F: 200—204°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, schwer in Ligroin und siedendem Wasser, sehr wenig in Chloroform.

**4.6-Dichlor-1.3-bis-chlormercapto-benzol**  $C_6H_4Cl_2S_2 = C_6H_4Cl_2(SCl)_2$ . *B.* Durch Einw. von Chlor auf Dithioresorcin in Chloroform (ZINCKE, *B.* 44, 770; Z., KRÜGER, *B.* 45, 3473) oder auf Dithioresorcindibenzyläther in Chloroform (Z., KR.) oder ohne Lösungsmittel (FINZI, *G.* 46 II, 202). Durch Einw. von Chlor auf 4.6-Dichlor-1.3-dimercapto-benzol in Chloroform (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* 35, 1480). — Gelbe Kristalle (aus Benzin). F: 103° (Z., KR.; F.), 95—97° (P., W.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Benzin (Z., KR.). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol oder Alkali unter Bildung der Verbindung  $(C_6H_4Cl_2S_2)_x$  (s. u.). Liefert mit Aceton 4.6-Dichlor-1.3-bis-acetonylmercapto-benzol (Z., KR.).

Verbindung  $(C_6H_4Cl_2S_2)_x$ . *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dichlor-1.3-bis-chlormercapto-benzol mit Alkohol oder starkem Alkali (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3473). Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf 4.6-Dichlor-1.3-dimercapto-benzol in alkoholischer, schwach ammoniakalischer Lösung (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* 35, 1481). — Amorphes Pulver. Ist bis 260° nicht geschmolzen (Z., KR.; P., W.). Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Z., KR.; P., W.).

**x-Brom-dithioresorcin-S,S-diessigsäure**  $C_{10}H_8O_4BrS_2 = C_6H_2Br(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Aus Dithioresorcin-S,S-diessigsäure und Brom in 99 $\frac{1}{2}$ %iger Essigsäure (FINZI, *G.* 44 I, 584). — Kristalle (aus Essigsäure oder Wasser). F: 164°. Löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Essigester, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther.

**4.6-Dibrom-1.3-bis-methylmercapto-benzol**, **4.6-Dibrom-dithioresorcindimethyläther**  $C_6H_4Br_2S_2 = C_6H_4Br_2(S \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Dibromid des 4.6-Dibrom-dithioresorcindimethyläthers durch Einw. von Natriumbisulfid (ZINCKE, KRÜGER, *B.* 45, 3476). Durch Einw. von Bromwasserstoff auf m-Phenyl-bis-methylsulfoxyd in Chloroform (Z., KR.). — Nadeln (aus Chloroform). F: 142°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Chloroform, ziemlich löslich in Alkohol.

**4.6-Dibrom-1-methylmercapto-3-methylsulfoxyd-benzol**, **Methyl-[4.6-dibrom-3-methylmercapto-phenyl]-sulfoxyd**  $C_6H_3OBr_2S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO \cdot CH_3$ . *B.* Durch

Kochen des Dibromids des 4,6-Dibrom-dithioresorcindimethyläthers mit Wasser (ZINCKE, KRÜGER, B. 45, 3476). — Nadelchen (aus verd. Essigsäure). F: 240°. — Dibromid des 4,6-Dibrom-dithioresorcindimethyläthers  $C_8H_6Br_2S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_2Br_2 \cdot S(CH_3)Br_2$ . B. Aus Dithioresorcindimethyläther und Brom in Chloroform (ZINCKE, KRÜGER, B. 45, 3476). Aus 4,6-Dibrom-dithioresorcindimethyläther und Brom in Chloroform (Z., KR.). Dunkelorange-farbene Nadeln (aus Chloroform + Brom). Verliert beim Erhitzen Brom. Beim Kochen mit Wasser entsteht Methyl-[4,6-dibrom-3-methylmercapto-phenyl]-sulfoxyd. Gibt mit  $NaHSO_3$ -Lösung 4,6-Dibrom-dithioresorcindimethyläther.

4,6-Dibrom-1,3-bis-äthylmercapto-benzol, 4,6-Dibrom-dithioresorcindimethyläther  $C_{10}H_{12}Br_2S_2 = C_6H_2Br_2(S \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Einw. von  $NaHSO_3$ -Lösung auf das Tetrabromid des 4,6-Dibrom-dithioresorcindimethyläthers in Chloroform (ZINCKE, KRÜGER, B. 45, 3477). Durch Einw. von Bromwasserstoff auf m-Phenyl-bis-äthylsulfoxyd in Chloroform (Z., KR.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Benzin.

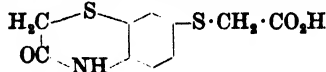
4,6-Dibrom-1,3-bis-äthylsulfoxyd-benzol  $C_{10}H_{12}O_2Br_2S_2 = C_6H_2Br_2(SO \cdot C_2H_5)_2$ . Tetrabromid des 4,6-Dibrom-dithioresorcindimethyläthers:  $C_{10}H_6Br_4S_2 = C_6H_2Br_4(S \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Dithioresorcindimethyläther und überschüssigem Brom in Chloroform (ZINCKE, KRÜGER, B. 45, 3477). Aus 4,6-Dibrom-dithioresorcindimethyläther und Brom in Chloroform (Z., KR.). Dunkelrote, im auffallenden Licht stahlblaue Nadeln (aus bromhaltigem Chloroform). Verliert leicht Brom. Verhalten beim Erhitzen mit Wasser: Z., KR. Gibt mit  $NaHSO_3$ -Lösung 4,6-Dibrom-dithioresorcindimethyläther.

4,6-Dibrom-1,3-bis-benzylmercapto-benzol, 4,6-Dibrom-dithioresorcindibenzyläther  $C_{20}H_{18}Br_2S_2 = C_6H_2Br_2(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. Durch Einw. von Brom auf Dithioresorcindibenzyläther in Chloroform oder Äther (FINZI, G. 44 I, 600, 603). — Tafeln (aus Äther). F: 107°. Löslich in siedendem Alkohol und Essigsäure, ziemlich löslich in Benzol und Chloroform.

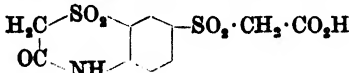
4-Nitro-1,3-bis-methylmercapto-benzol, 4-Nitro-dithioresorcindimethyläther  $C_8H_6O_2NS_2 = O_2N \cdot C_6H_3(S \cdot CH_3)_2$ . B. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf Dithioresorcindimethyläther in Eisessig (ZINCKE, KRÜGER, B. 45, 3474). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 114°. Leicht löslich in heißem Eisessig und in Benzol, ziemlich in Alkohol.

4-Nitro-1,3-bis-benzylmercapto-benzol, 4-Nitro-dithioresorcindibenzyläther  $C_{20}H_{18}O_2NS_2 = O_2N \cdot C_6H_3(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . Zur Konstitution vgl. FINZI, BOTTIGLIERI, G. 48 II, 114. — B. Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf Dithioresorcindibenzyläther (FINZI, G. 44 I, 603). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 92°. Löslich in Aceton und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

4-Nitro-dithioresorcin-S,S-diessigsäure  $C_{10}H_8O_4NS_2 = O_2N \cdot C_6H_3(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus Dithioresorcin-S,S-diessigsäure und Salpetersäure (9 Tle. konz. Salpetersäure + 1 Tl. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur (FINZI, BOTTIGLIERI, G. 48 II, 118). — Gelbe Nadelchen (aus Wasser). F: 174°. — Gibt mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig beim Erwärmen 4-Nitro-m-phenyl-bis-sulfonessigsäure. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung die Verbindung nebenstehender Formel.



4-Nitro-m-phenyl-bis-sulfonessigsäure  $C_{10}H_8O_6NS_2 = O_2N \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch Oxydation von 4-Nitro-dithioresorcin-S,S-diessigsäure in Eisessig mit Wasserstoffperoxyd (FINZI, BOTTIGLIERI, G. 48 II, 120). — Nadeln (aus Wasser). F: 199° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure die Verbindung nebenstehender Formel.



#### Derivate eines Telluranalogons des Resorcins.

Bis-[3-methoxy-phenyl]-tellurid, 3,3'-Dimethoxy-diphenyltellurid  $C_{14}H_{14}O_2Te = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von  $TeBr_2$  auf 3-Methoxy-phenylmagnesiumjodid in Äther; Reinigung über das Dibromid (LEDERER, B. 52, 1989). — Gelbliches Öl.  $Kp_{24-26}$ : 247—252°. — Beim Einleiten von trockenem Chlor in die äther. Lösung entsteht Bis-[3-methoxy-phenyl]-telluriddichlorid; reagiert analog mit Brom und Jod. Reaktion mit  $CH_3I$ : L. —  $C_{14}H_{14}O_2Te + HgCl_2$ . Amorph. F: ca. 89°. —  $C_{14}H_{14}O_2Te + HgBr_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 114—115° (Zers.). —  $C_{14}H_{14}O_2Te + HgI_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 122—123°.

Bis-[3-methoxy-phenyl]-telluroxyd, 3,3'-Dimethoxy-diphenyltelluroxyd  $C_{14}H_{14}O_4Te = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von Bis-[3-methoxy-phenyl]-telluriddibromid mit Ammoniak (LEDERER, B. 52, 1991). — Amorph. F: 90°. Sintert bei 69°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Toluol und Xylol beim Erwärmen,



fast unlöslich in Benzin. — Salze vom Typus  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeAc}_2$ . B. Die Halogenide entstehen durch Einw. der Halogene auf Bis-[3-methoxy-phenyl]-tellurid in Äther (L.). — Dichlorid  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Te} = (\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$ . Nadelchen (aus Toluol + Benzin). F: 162—163°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, leicht in Benzol, Toluol und Xylol beim Erwärmen, schwer in Kohlenstofftetrachlorid, Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Benzin. — Dibromid  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2\text{Te} = (\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$ . Gelbe Nadelchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 185—186°. Sehr leicht löslich in Benzol, Toluol bei gewöhnlicher Temperatur, in Xylol, Chloroform beim Erwärmen, schwer löslich in Kohlenstofftetrachlorid, fast unlöslich in Benzin, Methanol und Alkohol. Beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzen mit Wasser entsteht Bis-[3-methoxy-phenyl]-tellurid. — Dijodid  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{I}_2\text{Te} = (\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeI}_2$ . Goldorangefarbene Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 167—168° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol, Toluol und Xylol beim Erwärmen, schwer in Kohlenstofftetrachlorid, Methanol, Alkohol und Benzin.

### 3. 1,4-Dioxy-benzol, Hydrochinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (S. 836).

#### Vorkommen und Bildung.

V. An frischen Pflropfstellen von Birnbäumen (v. LIPPMANN, B. 51, 272). — B. In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von in verd. Schwefelsäure suspendiertem Benzol ohne Anwendung eines Diaphragmas (FICHTER, STOCKER, B. 47, 2012), von Phenol in verd. Schwefelsäure oder in  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung an Bleianoden (F., ST.; F., ACKERMANN, *Helv.* 2, 591) und von o.p. oder p.p-Diphenol in verd. Schwefelsäure an Bleianoden (F., BRUNNER, *Bl.* [4] 19, 287). Neben wenig Chinon und Brenzcatechin bei der Oxydation von Phenol mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (HENDERSON, BOYD, *Soc.* 97, 1666; vgl. MARTINON, *Bl.* [2] 43, 156). Durch Einw. von Wasserstoff auf Chinon bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Wasser oder verd. Alkohol (SKITA, RITTER, B. 43, 3398). Bei der Belichtung alkoholischer oder wäbrig-alkoholischer Lösungen von Chinon (CIAMICIAN, G. 16, 111; C., SILBER, B. 34, 1531; R. A. L. [5] 10 I, 93; H. MEYER, ECKERT, M. 39, 248). Weitere Angaben über Bildung aus Chinon s. *Hptw. Bd. VII, S. 611*. Man erhitzt in kupfernen Gefäßen p-Chlor-phenol mit Kalilauge oder p-Brom-phenol mit Natronlauge auf 195° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 269544; C. 1914 I, 591; *Frdl.* 11, 190) oder p-Chlor-phenol mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und Wasser auf 170—195° (BAYER & Co., D. R. P. 249939; C. 1912 II, 655; *Frdl.* 10, 1330). Bei der Einw. von Sauerstoff auf in Wasser gelöste Chinasäure im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, B. 46, 1562; R. A. L. [5] 22 I, 544). Bei der Destillation von Arbutin (Syst. No. 2451) unter 12—15 mm Druck (PICTET, GOUDET, *Helv.* 2, 700). — Hydrochinon entsteht durch Einw. von Macerationssaft aus untergärer Hefe auf Arbutin (NEUBERG, FÄRBER, *Bio. Z.* 78, 269). Zur Bildung von Hydrochinon durch Einw. von Emulsin auf Arbutin vgl. VAN'T HOFF, C. 1911 I, 241; BOURQUELOT, BRIDEL, A. ch. [8] 29, 159.

#### Physikalische Eigenschaften.

Krystallographisches und Krystalloptisches über die stabile Form: HEYDRICH, Z. Kr. 48, 264. F: 170,3° (HARTLEY, LITTLE, *Soc.* 99, 1081). Dichte der stabilen Form bei 15°: 1,328—1,332 (HEY.). — Eiweißfällende Wirkung: COOPER, *Biochem. J.* 7, 177. 100 g Wasser lösen bei 20—25° 7 g Hydrochinon (DEHN, *Am. Soc.* 39, 1400); die bei 25° gesättigte wäbrige Lösung ist 0,666-molar (KNOX, RICHARDS, *Soc.* 115, 522). 100 g 95%ige Ameisensäure lösen 6 g (ASCHAN, *Ch. Z.* 37, 1117). Löslichkeit in Salzsäure von verschiedener Konzentration bei 25°: KN., R. Hydrochinon gibt mit unverdünntem oder 50%igem wäbrigem Pyridin bei 20—25° feste Massen (DEHN, *Am. Soc.* 39, 1400). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 15°: PINNOW, *Fr.* 50, 162. Thermische Analyse binärer Systeme mit 1,3,5-Trinitro-benzol: SUBBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 216; mit Naphthalin (Eutektikum bei 79° und ca. 0,5 Gew.-% Hydrochinon): KREMANN, JANETZKY, M. 33, 1060; mit Triphenylcarbinol s. S. 415; mit Aceton: SCHMIDLIN, LANG, B. 43, 2817; mit Campher: JEFREY, *Jk.* 45, 357; C. 1913 I, 1817; mit Benzophenon: KR., ZECHNER, M. 39, 830; mit Acetamid s. S. 415; mit Benzamid: KR., AUER, M. 39, 485. Thermische Analyse der binären Systeme mit Diphenylamin: KR., SCHADINGER, M. 40, 45; mit  $\beta$ -Naphthylamin: KR., CSANYI, M. 37, 760; mit o-, m- und p-Phenylendiamin: KR., STROHSCHNEIDER, M. 39, 517, 520, 522, 546, 549, 552; mit Cineol: BELLUCCI, GRASSI, G. 43 II, 726; mit Antipyrin: KR., HAAS, M. 40, 186; REGENBOGEN, C. 1913 II, 624; mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) und mit Pyramidon: R. Kryoskopisches Verhalten von Hydrochinon in wäbr.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung: SCHILGW, FEDOTOW, *Z. El. Ch.* 18, 937. Gefrierpunkte wäbr. Lösungen von Hydrochinon-Kaffein-Gemischen: BARGELLINI, G. 49 I, 200. Diffusion in Wasser und Methanol: THEVERT, C. r. 150, 270; *Ann. Physique* [9] 2, 417; in Wasser und Alkohol: ÖHOLM, C. 1913 I, 1649, 1650. Oberflächenspannung von

Lösungen in Wasser und in NaCl-Lösung: BEBOZELLER, *Bio. Z.* 66, 179, 204; 84, 78. Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 76. Fluoreszenzspektrum in alkoholischer und ätherischer Lösung: DICKSON, *C.* 1912 I, 27. Hydrochinon zeigt nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eine Phosphoreszenz, die auf Verunreinigungen zurückzuführen ist (GOLDSTEIN, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 13, 384; *C.* 1911 II, 342, 586). Elektrische Leitfähigkeit von Hydrochinon in Wasser: BÖSEKEN, VAN ROSSEM, *R.* 30, 404; BÖE., *B.* 46, 2614; BÖE., BRACKMANN, *R.* 34, 281; CALCAGNI, *G.* 44 II, 454. Hydrochinon erniedrigt die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen von Borsäure (BÖE., VAN R.; BÖE.) und Phosphorsäure (BÖE., BR.). Einfluß von Hydrochinon auf das Potential der Wasserstoff-Elektrode in Natronlauge und in alkal. Natriumsulfit-Lösung: FRARY, NIETZ, *Am. Soc.* 37, 2273; auf das Potential von Platin-Elektroden in wäßr. Schwefelsäure oder wäßr. KCl-Lösung und von  $PbO_2$ -Elektroden in wäßr. Schwefelsäure: FICHTER, ACKERMANN, *Helv.* 2, 587. Zerstäubungselektrizität von Hydrochinon enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] 40, 240; 51, 542. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,9 \times 10^{-12}$  (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (CALCAGNI, *G.* 44 II, 454). — Einfluß von Hydrochinon auf die photochemische Oxydation von  $Na_2SO_3$  in Wasser: MATHEWS, WEEKS, *Am. Soc.* 39, 645; auf die Polymerisation des Acroleins: MOUREU, DUFRASSE, ROBIN, POUGNET, *C. r.* 170, 27; *A. ch.* [9] 15, 191; *D. R. P.* 340871; *C.* 1921 IV, 1101; *Frdl.* 13, 110.

#### Chemisches und biochemisches Verhalten.

Hydrochinon gibt beim Schütteln mit Wasser und Palladiumschwarz in einer  $CO_2$ -Atmosphäre Chinon und Chinhydron (WIELAND, *B.* 45, 491). Spaltet beim Erhitzen mit Palladiumschwarz auf 220° Wasser ab und bildet bei höherer Temperatur reichlich Phenol (W.). Hydrochinon wird beim Erhitzen in Sauerstoff-Atmosphäre auf 150–170° im Dunkeln kaum verändert; im diffusen Tageslicht erfolgt bei 150° ebenfalls keine wesentliche Veränderung, bei 165–170° entstehen reichliche Mengen Chinhydron; im ultravioletten Licht verläuft die Reaktion lebhafter und liefert Chinhydron und Chinon (HARTLEY, LITTLE, *Soc.* 99, 1082). Beim Erhitzen von Hydrochinon mit NaOH in Gegenwart von Sauerstoff auf 325° wird Wasserstoff entwickelt (BOSWELL, DICKSON, *Am. Soc.* 40, 1786<sup>1)</sup>). Geschwindigkeit der Absorption von Sauerstoff durch Hydrochinon in alkal. Lösung: PINNOW, *C.* 1912 II, 1601; 1914 I, 102; *Z. El. Ch.* 19, 266; SCHLOW, FEDOTOW, *Z. El. Ch.* 18, 930; SCH., TIMSCHENKO, *Z. El. Ch.* 19, 816; BUNZEL, *J. biol. Chem.* 20, 697. Geschwindigkeit der Sauerstoff-Absorption in alkal.  $Na_2SO_3$ -Lösungen und in alkal.  $Na_2SO_3$ -Lösungen, die Kupfersalze,  $Na_2HPO_4$ , Glycerin und Salze der Hydrochinonsulfonsäuren enthalten: P.; SCH., F.; in alkal. Lösungen von  $Na_3AsO_3$ , Hydroxylamin und Hydrazin: SCH., T. Aus  $Na_2SO_3$  enthaltenden Hydrochinon-Lösungen läßt sich nach der Einw. von Sauerstoff hydrochinonsulfonsaures Natrium isolieren (P., *C.* 1914 I, 102; vgl. a. *J. pr.* [2] 89, 536). Oxydation von Hydrochinon zu Chinhydron erfolgt: durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von  $FeCl_3$ ,  $Fe(SCN)_3$  oder KCNS (COLIN, SÉNÉCHAL, *C. r.* 152, 1586; 153, 76), durch  $K_2S_2O_8$  (C. SÉ.; DATTA, SEN, *Am. Soc.* 39, 748), durch absol. Salpetersäure und etwas  $NO$ , in Äther (KLEMENC, EKL, *M.* 39, 689), durch Jodstickstoff (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 452) und durch  $NaClO_2$  bei Gegenwart von  $OsO_4$  (HOFMANN, *B.* 45, 3333). Hydrochinon wird durch Azodicarbonsäure-diäthylester zu Chinon oxydiert (DIELS, FRITZSCHE, *B.* 44, 3022). Gibt mit alkal.  $KMnO_4$ -Lösung Oxalsäure,  $CO_2$  und geringe Mengen eines krystallinischen Nebenprodukts (DENIS, *J. biol. Chem.* 10, 75). Bei der Oxydation von Hydrochinon durch FEHLINGSche Lösung werden bei Luftabschluß auf 1 Mol Hydrochinon 3 Atome Sauerstoff verbraucht; bei Gegenwart von Sulfit führt die Oxydation durch FEHLINGSche Lösung unter Verbrauch von 5 Atomen Sauerstoff zu Dioxychinondisulfonsäure (PINNOW, *J. pr.* [2] 98, 81; vgl. BOUQUELOT, FICHTENHOLZ, *C.* 1910 I, 1145; P., *Fr.* 50, 156). Reduktionsvermögen von Hydrochinon für AgBr: GORDON, *J. phys. Chem.* 17, 54; vgl. a. PINNOW, *J. pr.* [2] 98, 82 Anm. 1. Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von  $FeCl_3$  und Schwefelsäure oder organischen Säuren: COLIN, SÉNÉCHAL, *C. r.* 153, 76, 282. Oxydation durch konz. Schwefelsäure bei 200°: MILBAUER, NÉMEC, *J. pr.* [2] 99, 98. Hydrochinon gibt mit Chlorwasserstoff in Äther die Verbindung  $3C_6H_4O_2 + HCl$ , in Aceton außerdem ein bei ca. 250° schmelzendes gelbliches Produkt (SCHMIDLIN, LANG, *B.* 43, 2817). Einw. von Bromwasserstoff: GOMBERG, CONE, *A.* 378, 238. Einw. von Kaliumchlorat und konz. Salzsäure: DATTA, *Am. Soc.* 36, 1013. Hydrochinon gibt beim Erwärmen mit Königswasser Chloranil (D., *Am. Soc.* 36, 1013). Einw. von  $Na_2SO_3$ , s. o. Bei 12–14-tägigem Erwärmen von Hydrochinon mit  $NaHSO_3$ -Lösung auf dem Wasserbade entsteht das Trinatriumsalz der Cyclohexandiol-(1.4)-trisulfonsäure-(1.2.4) (Syst. No. 1573) (FUCHS, ELSNER, *B.* 52, 2283). Kinetik der Sulfurierung des Hydrochinons: PINNOW, *Z. El. Ch.* 21, 380; 23, 243. Oxydation durch Schwefelsäure s. o.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu S. 74 Anm. 1.

Hydrochinon gibt beim Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff, 50%iger Natronlauge und etwas Kupfer 2,5-Dioxy-benzoesäure (ZELTNER, LANDAU, D. R. P. 258887; C. 1913 I, 1641; *Frdl.* 11, 208). Gibt mit Chlorchinon, Toluchinon, o-, m- und p-Xylochinon und Thymochinon gemischte Chinhydronen (SIEGMUND, J. pr. [2] 92, 354). Liefert mit Oxalylchlorid und Pyridin bei 0° Oxalsäure-bis-[4-oxy-phenylester], ohne Kühlung ein Gemisch von Verbindungen, aus dem man durch Behandlung mit Eisessig das Monoacetat des 4,4'-Dioxy-diphenyläthers(?) erhält (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* 37, 2720). Liefert mit 2 Tln.  $\text{KHCO}_3$  bei 200° 2,5-Dioxy-terephthalsäure und etwas 2,5-Dioxy-benzoesäure, bei 260–270° fast ausschließlich 2,5-Dioxy-terephthalsäure (v. HEMMELMAYR, M. 38, 82). Farbreaktion mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  s. u. Hydrochinon gibt mit Acetondicarbonsäurediäthylester in konz. Schwefelsäure 6-Oxycumarin-essigsäure-(4)-äthylester (DEY, *Soc.* 107, 1634). Liefert mit Methylamin in Wasser bei 200°, mit Methylaminhydrochlorid und  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  bei 250°, mit Methylaminhydrochlorid und Natriumäthylat oder NaOH in Alkohol, mit oder ohne Zusatz von  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{CaCl}_2$ , bei 200–250° 4-Methylamino-phenol (MERCK, D. R. P. 260234; C. 1913 II, 105; *Frdl.* 11, 186). Oxydiert man Hydrochinon und p-Chlor-anilin gemeinsam mit Luft-sauerstoff in Gegenwart von ammoniakalischer Kupferhydroxydlösung in 50%igem Alkohol bei 30–40°, so entsteht 2,5-Bis-[4-chlor-anilino]-chinon (Höchster Farb., D. R. P. 262180; C. 1913 II, 397; *Frdl.* 11, 25). Geschmolzenes Hydrochinon gibt farbige Lösungen mit Maleinsäureanhydrid, Brommaleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid (PFEIFFER, BÖTTLE, B. 51, 1820, 1822). Hydrochinon gibt mit Acetobromglucose in alkal. Lösung Tetraacetyl-arbutin (MANNICH, Ar. 250, 558). — Synthese von Arbutin aus Hydrochinon und Glucose durch Emulsin: BAYLISS, C. 1912 I, 1668. Über Bildung von Arbutin aus Hydrochinon in keimenden Pflanzensamen vgl. CIAMICIAN, RAVENNA, R. A. L. [5] 25 I, 6. Einw. von Sauerstoff auf Hämoglobin bei Gegenwart von Hydrochinon: HEUBNER, Ar. Pth. 72, 250. Bacterioide Wirkung von Hydrochinon: COOPER, *Biochem. J.* 7, 177; FRIEDENTHAL, *Bio. Z.* 94, 64. Schädigende Wirkung auf die Keimung von Pflanzensamen: SIGMUND, *Bio. Z.* 62, 343; CIAMICIAN, RAVENNA, R. A. L. [5] 25 I, 6.

#### Analytisches.

Hydrochinon gibt beim Verreiben mit etwas Kaliumcarbonat eine schwach blaue Färbung, die in einigen Minuten in Tiefblau mit grünem metallischem Oberflächenglanz übergeht; die Färbung wird durch Wasser, Alkohol oder Ammoniak sofort, durch Äther langsam zerstört, durch Chloroform oder Benzin nicht verändert. Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich und charakteristisch (MALDINEY, C. r. 158, 1782). Mit einer aus 80 cm<sup>3</sup> 15%iger Ammoniummolybdat-Lösung und 20 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1:3) hergestellten Lösung von Sulfomolybdänsäure gibt Hydrochinon bei Siedetemperatur eine indigoblaue Färbung (SANCHEZ, Bl. [4] 9, 1057). Hydrochinon gibt mit Laccase-Lösung (aus Pilzen), löslicher Stärke und KI in essigsaurer Lösung keine Färbung; in schwefelsaurer Lösung erfolgt allmählich Blaufärbung (Unterschied von Brenzcatechin und Resorcin) (WOLFF, C. 1917 II, 648). Nachweis neben anderen Phenolen: S. Bestimmung von Hydrochinon in wäßr. Lösungen durch Extraktion mit Äther und Wägung des bei 100° getrockneten Hydrochinons: PINNOW, *Fr.* 50, 155, 161.

#### Additionelle Verbindungen des Hydrochinons.

$3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{HCl}$ . B. Durch Sättigen einer äther. Lösung von Hydrochinon mit HCl (SCHMIDLIN, LANG, B. 43, 2818). Krystalle. Im Vakuum beständig. Zerfällt beim Erhitzen oder beim Lösen in Wasser in die Komponenten. — Verbindung mit Triphenylcarbinol  $2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}$  (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 151,6°. (KREMAN, WLK, M. 40, 245, 250). Bildet Eutektika mit Hydrochinon (F: 145,2°; 47,5 Gew.-% Triphenylcarbinol) und mit Triphenylcarbinol (F: 139,8°; 81,5% Triphenylcarbinol). — Verbindung mit Kaliumformiat  $2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{KCHO}_2$ . B. Aus Hydrochinon und Kaliumformiat in verd. Alkohol (WEINLAND, BÄRLOCHER, B. 52, 154). Nadeln oder sechsseitige Säulen. Färbt sich an der Luft braun. — Verbindung mit Kaliumacetat  $3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . B. Aus Hydrochinon und Kaliumacetat in Alkohol (W., B.). Tafeln. Färbt sich an der Luft braun. — Verbindung mit Kaliumpropionat  $2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{KC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ . B. Aus Hydrochinon und Kaliumpropionat in Alkohol (W., B.). Blätter. Färbt sich an der Luft braun. — Verbindung mit Acetamid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$  (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 101° (KR., AUER, M. 39, 452, 477). Bildet Eutektika mit Hydrochinon (F: ca. 101°; 33,5 Gew.-% Acetamid) und mit Acetamid (F: 60,3°; 73 Gew.-% Acetamid).

#### Funktionelle Derivate des Hydrochinons.

1-Oxy-4-methoxy-benzol, Hydrochinonmonomethyläther  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (S. 843). B. Bei der Spaltung von Methylarbutin (Syst. No. 2451) durch Emulsin (BOURQUELOT, FICHTELHOLZ, C. 1910 I, 1145). — Ultraviolette Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: WALJASCHKO, *Ж.* 45, 226; C. 1913 I, 2029.

Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 79. — Gibt mit salpetriger Säure Chinon (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* 43, 1215). Reduziert FÉLINGSche Lösung nicht (B., Fr.). — Gibt mit  $FeCl_3$  und mit Phosphormolybdänsäure blaue Färbungen (B., Fr.).

**1.4-Dimethoxy-benzol**, Hydrochinondimethyläther  $C_6H_{10}O_2 = C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 843). *B.* Durch Erwärmen von Hydrochinon mit Methyljodid und 10%iger Kalilauge (HERZIG, ERTHAL, *M.* 32, 500). — F: 56°;  $Kp_{20}$ : 109°; D: zwischen 66° (1,036) und 206° (0,901): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 135. Oberflächenspannung zwischen 66° (34,7 dyn/cm) und 206° (19,5 dyn/cm): J. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und in konz. Schwefelsäure: BALLY, RICE, *Soc.* 101, 1481. Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 79. Fluoreszenzspektrum in Alkohol: B., R. — Gibt mit Wasserstoff unter 100 Atm. Druck in Gegenwart von NiO bei 240° Methylcyclohexyläther und andere Produkte (IPATJEV, LUGOWOJ, *Ж.* 46, 475; *C.* 1914 II, 1267). Beim Erwärmen mit 0,5 Mol Benzotrichlorid und  $AlCl_3$  in  $CS_2$  und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol (BAEYER, *A.* 372, 136). Gibt mit Chloracetylchlorid in  $CS_2$ -Lösung in Gegenwart von frisch dargestelltem  $AlCl_3$  bei 20-stdg. Kochen  $\omega$ -Chlor-2-oxy-5-methoxy-acetophenon; bei Verwendung von käuflichem  $AlCl_3$  und nur 3-stdg. Kochen entsteht daneben  $\omega$ -Chlor-2.5-dimethoxy-acetophenon (v. AUWERS, POHL, *A.* 405, 281). Liefert mit Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von  $AlCl_3$   $\beta$ -[2.5-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (BARGELIN, GRUA, *G.* 42 I, 206). Liefert mit Diäthylmalonylchlorid in Gegenwart von  $AlCl_3$  in  $CS_2$  den Monomethyläther und den Dimethyläther des 4.7-Dioxy-2.2-diäthyl-indandions-(1.3) und 6-Methoxy-2.4-dioxy-3.3-diäthyl-chroman (FREUND, FLEISCHER, *A.* 409, 276). Wird beim Erhitzen mit einer Lösung von  $CH_3 \cdot MgI$  in Petroleum auf 250° unter Bildung von Hydrochinon und etwas Hydrochinonmonomethyläther gespalten (SIMONIS, REMMERT, *B.* 47, 270). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol  $C_6H_{10}O_2 + 2C_6H_3O_6N_3$ . Hellrote Prismen. F: 86,5° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 214). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol  $C_6H_{10}O_2 + C_7H_5O_6N_3$ . Braune prismatische Nadeln. F: 45° (S., B., *Soc.* 99, 215).

**1-Oxy-4-äthoxy-benzol**, Hydrochinonmonoäthyläther  $C_6H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 843). Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 79.

**1.4-Diäthoxy-benzol**, Hydrochinondiäthyläther  $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(O \cdot C_2H_5)_2$  (*S.* 844). Absorptionsspektrum eines Gemisches mit 1 Mol Pikrinsäure in Aceton: FRANZEN, *J. pr.* [2] 98, 79.

**Hydrochinondisobutyläther**  $C_{14}H_{22}O_2 = C_6H_4[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$  (*S.* 844). Nitrierung: NIETZKI, KESSELEING, *B.* 43, 3459.

**Hydrochinon-bis-triphenylmethyl-äther**  $C_{44}H_{38}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ . *B.* Aus Chinon in Benzol durch Einw. von Triphenylmethyl, von Triphenylchlormethan und Zinkstaub oder von Triphenylmethylmagnesiumchlorid (SCHMIDLIN, WOHL, THOMMEN, *B.* 43, 1300). — Nadeln (aus Benzol). F: 241° (korr.). Fast unlöslich in kaltem Petroläther, Alkohol, Äther und Eisessig; schwer löslich in siedendem Benzol, etwas leichter in Chloroform. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts unter Bildung von Chinon. Wird beim Erwärmen mit Alkalien oder mit konz. Salzsäure nicht verändert. Wird von konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst und in Triphenylcarbinol und Hydrochinon gespalten.

**Arbutin**  $C_{12}H_{16}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$  und seine Derivate s. Syst. No. 2451.

**Hydrochinon-methyläther-acetat**, [4-Methoxy-phenyl]-acetat  $C_7H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Hydrochinonmonomethyläther und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas  $H_2SO_4$  (KLEMENC, *M.* 35, 90). — Krystalle. F: 31—32°.  $Kp_{15}$ : 134—135°;  $Kp_{25}$ : 147—148°;  $Kp_{761}$ : 243°. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei ca. 10° 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-acetat.

**Monacetat des 4.4'-Dioxy-diphenyläthers (P)**  $C_{14}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (?). *B.* Aus Hydrochinon durch Einw. von Oxalylchlorid und Pyridin bei Zimmer-temperatur und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Eisessig (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* 37, 2720). — Nadeln (aus Eisessig). F: 226°. Schwer löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform und Benzol.

**1.4-Diacetoxy-benzol**, Hydrochinondiacetat  $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (*S.* 846). *B.* Zur Bildung durch Erwärmen von Hydrochinon mit Essigsäureanhydrid vgl. SHAW, *Soc.* 99, 1610. — F: 121° (WALJASCHKO, BOLTINA, *Ж.* 46, 1790, 1792; *C.* 1915 II, 463). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: W., B. — Gibt beim Nitrieren nicht das Diacetat (HESSE, *A.* 200, 245; NIETZKI, *A.* 215, 243; N., RECHBERG, *B.* 23, 1217), sondern 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat (RICHTER, *B.* 46, 3435).

**Hydrochinon-bis-chloracetat**  $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$  (S. 846). B. Aus Chloracetylchlorid und der Natriumverbindung des Hydrochinons (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, H. 65, 77). — Tafeln (aus Methanol). F: 127°.

**Hydrochinon-bis-[ $\alpha$ -brom-isovalerianat]**  $C_{18}H_{20}O_4Br_2 = C_6H_4[O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2]_2$  (S. 846). B. Aus Hydrochinon und  $\alpha$ -Brom-isovalerylbromid in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 233327; C. 1911 I, 1264; *Frdl.* 10, 1131). — Nadeln. F: 53°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Hydrochinon-bis-[ $\alpha$ -jod-isovalerianat]**  $C_{18}H_{20}O_4I_2 = C_6H_4[O \cdot CO \cdot CHI \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . B. Aus Hydrochinon-bis-[ $\alpha$ -brom-isovalerianat] und NaI in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 233327; C. 1911 I, 1264; *Frdl.* 10, 1131). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85—87°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Wasser.

**Oxalsäure-bis-[4-oxy-phenylester]**  $C_{14}H_{10}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Hydrochinon durch Einw. von Oxalylchlorid und Pyridin bei 0° (ADAMS, GILMAN, *Am. Soc.* 37, 2720). — Pulver. Sintert bei 192°, schmilzt bei 212°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

#### Substitutionsprodukte des Hydrochinons.

**Chlorhydrochinon**  $C_6H_5O_2Cl = HO \cdot C_6H_4Cl \cdot OH$  (S. 849). B. Beim Kochen von chinonsulfonsaurem Natrium mit konz. Salzsäure in  $CO_2$ -Atmosphäre (SEYEWETZ, C. r. 156, 902; S., PARIS, *Bl.* [4] 13, 490). — Nadeln (aus Toluol). F: 104°. Nicht sublimierbar.

**Chlorhydrochinon-monoacetat**  $C_8H_7O_3Cl = (HO)C_6H_4Cl(O \cdot CO \cdot CH_3)^1$  oder  $(HO)^1C_6H_4Cl(O \cdot CO \cdot CH_3)^4$  (S. 849).

S. 849, Z. 18 v. u. statt „Chinon“ lies „Phenochinon“.

**2,6-Dichlor-hydrochinon**  $C_6H_4O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$  (S. 850). B. Bei der elektrolytischen Oxydation von in verd. Schwefelsäure suspendiertem 2,4,6-Trichlor-phenol an Platinanoden bei 70° (FICHTER, STOCKER, B. 47, 2016). Beim Kochen von chinonsulfonsaurem Natrium mit konz. Salzsäure in  $CO_2$ -Atmosphäre (SEYEWETZ, C. r. 156, 902; S., PARIS, *Bl.* [4] 13, 489). — F: 163° (F., St.), 165° (S.). Sublimiert bei 130—140° (S.).

**Tetrachlorhydrochinon**  $C_6H_2O_2Cl_4 = HO \cdot C_6Cl_4 \cdot OH$  (S. 851). B. Durch Einw. des Sonnenlichts auf eine absolut-alkoholische Lösung von Chloranil (KLINGER, A. 382, 221).

**Bromhydrochinondimethyläther**  $C_8H_9O_2Br = C_6H_4Br(O \cdot CH_3)_2$  (S. 852). B. Aus Bromhydrochinon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (VOTOČEK, KÖHLER, B. 46, 1767). Zur Bildung nach NOELTING, WERNER (B. 23, 3250) vgl. GRIGNARD, BELLET, COURTOT, A. ch. [9] 4, 47. —  $Kp_{15}$ : 131° (G., B., C.). — Die Magnesiumverbindung aus Bromhydrochinondimethyläther gibt mit  $SOCl_2$  geringe Mengen 2,5,2',5'-Tetramethoxy-diphenylsulfoxyd (G., ZORN, C. r. 150, 1179).

**2,6-Dibrom-hydrochinon**  $C_6H_4O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$  (S. 853). B. Aus 2,6-Dibromchinon durch Reduktion mit  $SO_2$  (LING, *Soc.* 61, 562; VAN ERP, R. 30, 287) oder mit  $SnCl_4$  (MOIR, C. 1913 II, 1665). Aus chinonsulfonsaurem Natrium und konz. Bromwasserstoffsäure oberhalb 30° (SEYEWETZ, PARIS, *Bl.* [4] 15, 123). — Krystalle (aus Toluol). F: 162° (VAN E.), 163° (M.). Sehr leicht löslich in Äther und Essigester, leicht in Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und  $CCl_4$  (VAN E.).

**2,6-Dibrom-hydrochinon-diacetat**  $C_{10}H_8O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Prismen (aus Alkohol). F: 116,5° (VAN ERP, R. 30, 288). Fast unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol und  $CCl_4$ , leicht in Eisessig, Äthylacetat und Chloroform.

**2,6-Dichlor-2,5-dibrom-hydrochinon**  $C_6H_2O_2Cl_2Br_2 = C_6Cl_2Br_2(OH)_2$  (S. 854). Gibt mit  $KHSO_5$  ein durch Krystallisation nicht trennbares Gemisch von dichlor- und dibromhydrochinondisulfonsaurem Kalium (JACKSON, BEGGS, *Am. Soc.* 36, 1216).

**2,5-Dijod-hydrochinon-dimethyläther**  $C_8H_9O_2I_2 = C_6H_4I_2(O \cdot CH_3)_2$  (im *Hptw.*, S. 856, als x.x-Dijod-hydrochinon-dimethyläther beschrieben). B. Aus Hydrochinondimethyläther und Jodmonochlorid in Eisessig (ROBINSON, *Soc.* 109, 1086). — F: 171°. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,42) in wenig Eisessig 5-Jod-2-nitro-hydrochinon-dimethyläther.

**Tetraiodhydrochinon**  $C_6H_2O_2I_4 = C_6I_4(OH)_2$ . B. Durch Reduktion von Tetraiodchinon mit Phenylhydrazin in Eisessig (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* 36, 1483). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich von 238° an, schmilzt bei 258°. Löslich in Äther, Aceton, Chloroform,  $CS_2$  und Anilin, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Essigester, Eisessig, Benzol, Toluol und Nitrobenzol. Löslich in heißer Natronlauge. — Geht an der Luft rasch in Tetraiodchinon über (J., B., *Am. Soc.* 36, 1483). Gibt mit Tetraiodchinon Oktajodchinhydrin (J., B., B. 45, 873).

**Tetrajodhydrochinon-diacetat**  $C_{10}H_2O_4I_4 = C_6I_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Tetraiodhydrochinon durch Erhitzen mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* 36, 1483). Aus Tetraiodchinon durch Erwärmen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (J., B.). — Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich von 270° an, schmilzt bei 285°. Etwas löslich in Essigester, unlöslich in kaltem, löslich in heißem Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, Nitrobenzol und Anilin, unlöslich in heißem Alkohol und Petroleum.

**Nitrohydrochinon**  $C_6H_5O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$  (*S.* 856). *B.* Man nitriert Hydrochinon-monobenzoat mit Salpetersäure (D: 1,3) in Alkohol und verseift das entstandene 2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat mit kalter verdünnter Kalilauge (RICHTER, *B.* 49, 1401).

**2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther**  $C_7H_7O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-acetat durch Verseifung mit verd. Kalilauge bei 80° (KLEMENC, *M.* 35, 91). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 97—99°. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in siedendem Benzol und Wasser. Saure Lösungen sind gelb, alkalische orangefarben.

**2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther**  $C_7H_7O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . Ist der im *Hptw.* (*S.* 856) beschriebene Nitrohydrochinon-monomethyläther; zur Konstitution vgl. KAUFFMANN, FRITZ, *B.* 43, 1214. — *B.* Durch Kochen von Nitrohydrochinon-dimethyläther mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (KAU., F., *B.* 43, 1215; vgl. *B.* 39, 4244). — Orangefarbige Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 80° (KAU., F.; KLEMENC, *M.* 35, 100).

**Nitrohydrochinon-dimethyläther**  $C_8H_8O_4N = O_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 857). Absorptionsspektrum in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther, Anilin und Pyridin: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 579; in Alkohol und in konz. Schwefelsäure: B., RICE, *Soc.* 101, 1478. — Gibt beim Kochen mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* 43, 1215; vgl. *B.* 39, 4244).

**2-Nitro-hydrochinon-1-methyläther-4-acetat**  $C_8H_8O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Hydrochinon-methyläther-acetat und rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei ca. 10° (KLEMENC, *M.* 35, 91). — Nadeln (aus Methanol). F: 106°. Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Methanol. Mit Wasserdampf etwas flüchtig.

**5-Jod-2-nitro-hydrochinon-dimethyläther**  $C_8H_7O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 2,5-Dijod-hydrochinon-dimethyläther und Salpetersäure (D: 1,42) in möglichst wenig Eisessig (ROBINSON, *Soc.* 109, 1087). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. — Gibt bei kurzer Einw. von rauchender Salpetersäure 2,5-Dinitro-hydrochinon-dimethyläther.

**2,5-Dinitro-hydrochinon-dimethyläther**  $C_8H_7O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 858). *B.* Aus 5-Jod-2-nitro-hydrochinon-dimethyläther bei kurzer Einw. von rauchender Salpetersäure (ROBINSON, *Soc.* 109, 1087). — F: 200—202°.

**2,6-Dinitro-hydrochinon**  $C_6H_4O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_2(OH)_2$  (*S.* 858). Zur Konstitution vgl. RICHTER, *B.* 49, 1398. — *B.* (Beim Auflösen von 2,6-Dinitro-hydrochinondiacetat . . . (NIETZKI, *B.* 11, 470; A. 215, 143); das 2,6-Dinitro-hydrochinondiacetat des *Hptw.* ist als 2,6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat erkannt worden (R., *B.* 49, 3435). Aus Hydrochinondiacetat durch Nitrieren und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit wäbrig-alkoholischer Salzsäure (SHAW, *Soc.* 99, 1610).

Salze: SHAW, *Soc.* 99, 1611. —  $LiC_6H_3O_6N_2$ . Dunkelrot. —  $Li_2C_6H_3O_6N_2 + H_2O$ . Dunkelviolett. —  $NaC_6H_3O_6N_2$ . Braun. —  $Na_2C_6H_3O_6N_2$ . Blau. —  $KC_6H_3O_6N_2$ . Braun. —  $K_2C_6H_3O_6N_2 + H_2O$ . Dunkelviolett. —  $Ba(C_6H_3O_6N_2)_2 + 2H_2O$ . Dunkelrote Krystalle (aus Wasser). —  $BaC_6H_3O_6N_2 + H_2O$ . Dunkelblaue Krystalle. Gibt das Wasser über  $H_2SO_4$  im Vakuum oder beim Erwärmen nicht ab. Ziemlich explosiv.

**2,6-Dinitro-hydrochinon-4-methyläther**  $C_7H_5O_6N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . Ist der x.x-Dinitro-hydrochinon-monomethyläther des *Hptw.* (*S.* 858); zur Konstitution vgl. REVERDIN, DE LUC, *J. pr.* [2] 84, 555; *Bl.* [4] 9, 925; KEHRMANN, JEQUIER, *Helv.* 6, 949. — *B.* Aus 2,6-Dinitro-hydrochinon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (SHAW, *Soc.* 99, 1613; WALTHER, zit. von R., DE L.). Aus Methyl-[2,6-dinitro-4-methoxy-phenyl]-nitramin beim Kochen mit 4%iger Natronlauge (R., *Bl.* [4] 9, 45; *J. pr.* [2] 83, 166). — Gelborangefarbene Nadeln (aus angesäuertem wäbr. Alkohol). F: 102° (R.), 97° (SH.). —  $LiC_6H_3O_6N_2$ . Rot (SH.). —  $NaC_7H_5O_6N_2$ . Rot (SH.). —  $KC_7H_5O_6N_2$ . Rot (SH.); Nadeln mit grünem Reflex (R.).

**2,6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat**  $C_8H_5O_7N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Diese Konstitution kommt der im *Hptw.* (*S.* 858) als 2,6-Dinitro-hydrochinon-diacetat beschriebenen Verbindung zu (RICHTER, *B.* 46, 3435). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 95,8° (R.). — Die Salze verpuffen beim Erhitzen. —  $NaC_8H_5O_7N_2 + 3H_2O$ . Ponceaurote Nadeln. Wird im Sonnenlicht wasserfrei, das wasserfreie Salz ist orangefarben. — Kaliumsalz. Wasserfreie rote Nadeln (aus Wasser). —  $Ba(C_8H_5O_7N_2)_2$ . Goldgelb. Sehr wenig löslich in Wasser.

**2,6-Dinitro-hydrochinon-diacetat**  $C_{10}H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Die im *Hptu.* (S. 858) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist 2,6-Dinitro-hydrochinon-(4)-acetat (S. 418) (RICHTER, B. 46, 3435).

B. 2,6-Dinitro-hydrochinon-diacetat entsteht aus 2,6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat und Essigsäureanhydrid bei Siedetemperatur (RICHTER, B. 46, 3437). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und in Essigsäure. — Löst sich beim Erwärmen in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen mit bläulicher Farbe (Bildung von Dinitrohydrochinon), in  $KNO_3$ -Lösung mit roter Farbe (Bildung des Monoacetats).

**x,x-Dinitro-hydrochinon-monomethyläther**  $C_7H_6O_4N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 858). Ist als 2,6-Dinitro-hydrochinon-4-methyläther (S. 418) erkannt worden (REVERDIN, DE LUC, J. pr. [2] 84, 555; Bl. [4] 9, 925; KEHRMANN, JEQUER, Helv. 6, 949).

**x,x-Dinitro-hydrochinon-diisobutyläther**  $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (O_2N)_2C_6H_2[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . Über zwei isomere Dinitrohydrochinondiisobutyläther vgl. NIETZKI, KESSELRING, B. 43, 3460.

**Trinitro-hydrochinon-diisobutyläther**  $C_{14}H_{18}O_6N_3 = (O_2N)_3C_6H[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . B. Bei energischer Nitrierung von Hydrochinondiisobutyläther (NIETZKI, KESSELRING, B. 43, 3459). — F: 96°.

**Tetranitro-hydrochinon-diisobutyläther**  $C_{14}H_{16}O_8N_4 = (O_2N)_4C_6[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$  (S. 859). Ist zu streichen (NIETZKI, KESSELRING, B. 43, 3460).

**Azidohydrochinon**  $C_6H_3O_2N_3 = N_3 \cdot C_6H_2(OH)_2$ . B. Aus Chinon und überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol (OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO, G. 45 I, 312; O.-M., G. 45 II, 120). — Blättchen. Explodiert beim Erhitzen heftig. Färbt sich am Licht rot. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Wird durch heißen verdünnten Alkohol sowie durch Säuren oder Alkalien zersetzt. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Ammoniak, Stickstoff und (nach Sublimation) granatroter, oberhalb 300° schmelzende Krystalle. Gibt mit alkoh. Natrium- oder Kaliumäthylat-Lösung blaue Alkalisalze. Gibt mit Bleiacetat einen gelben, mit Quecksilbersalzen einen roten Niederschlag. Liefert mit Diazomethan in Äther eine Verbindung  $C_{10}H_{13}O_2N_7$  (Nadeln; F: 92°). Gibt mit Chinon in Benzol Chinhydron. —  $Na_2C_6H_3O_2N_3 + C_2H_5 \cdot OH$ . Blau. — Verbindung mit Anilin s. bei diesem, Syst. No. 1598.

**Azidohydrochinon-diacetat**  $C_{10}H_5O_5N_3 = N_3 \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von Azidohydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (OLIVERI-MANDALÀ, G. 45 II, 123). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115—120°. Zersetzt sich bei ca. 140°. Färbt sich am Sonnenlicht rot. Ziemlich schwer löslich in Chloroform, schwer in Äther und Benzol.

#### Schwefelanaloga des Hydrochinons und ihre Derivate.

**4-Oxy-1-mercapto-benzol, 4-Oxy-thiophenol, Monothiohydrochinon**  $C_6H_4OS = HO \cdot C_6H_3 \cdot SH$  (S. 859). B. Aus Kohlensäure-äthylester-[4-mercapto-phenylester] beim Kochen mit 2n-Natronlauge (ZINCKE, EBEL, B. 47, 1104). Durch Reduktion von 4-Rhodanphenol mit Zink und Salzsäure (SÖDERBÄCK, A. 419, 281). — F: 29—30° (Z., E.; S.).  $K_{p_{20}}$ : 144—146° (Z., E.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die über Braun in Blaugrün übergeht (Z., E.). — Liefert mit 1,2 Mol Dimethylsulfat in alkal. Lösung Methyl-[4-oxy-phenyl]-sulfid (Z., E.). Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure 4,4'-Diacetoxy-diphenyldisulfid (Z., E.).

**4-Methoxy-1-mercapto-benzol, 4-Methoxy-thiophenol, Monothiohydrochinon-O-methyläther**  $C_7H_7OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SH$  (S. 859). B. Bei der elektrolytischen Reduktion von p-Anisol-sulfonsäurechlorid (FICHTER, TAMM, B. 43, 3036). — Die Natriumverbindung liefert mit Phenylpropylsäureäthylester in Toluol  $\beta$ -[4-Methoxy-phenylmercapto]-zimtsäureäthylester (RUHEMANN, B. 46, 3393).

**4-Oxy-1-methylmercapto-benzol, Methyl-[4-oxy-phenyl]-sulfid, Monothiohydrochinon-S-methyläther**  $C_7H_7OS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Oxy-thiophenol und 1,2 Mol Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ZINCKE, EBEL, B. 47, 1105). — Eigenartig riechende Blättchen (aus Benzin). F: 84—85°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin. — Gibt mit 2 Atomen Brom in Chloroform bei -15° bis -20° Methyl-[4-oxy-phenyl]-sulfidibromid, mit überschüssigem Brom in Chloroform erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° Methyl-[3,5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfid. Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,15—1,2) Methyl-[3,5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoxyd. Gibt mit Methyljodid bei 100° Dimethyl-[4-oxy-phenyl]-sulfoniumjodid, mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung Methyl-[4-methoxy-phenyl]-sulfid. — Greift die Haut an.

**Methyl-[4-oxy-phenyl]-sulfoxyd**  $C_7H_7O_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[4-acetoxy-phenyl]-sulfoxyd durch Verseifung mit 2n-Natronlauge (ZINCKE, EBEL, B. 47,



1106). — Blättchen oder Nadeln (aus Toluol oder Benzol). F: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol. — Methyl-[4-oxy-phenyl]-sulfid-dibromid  $C_6H_5OBr_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[4-oxy-phenyl]-sulfid und 2 Atomen Brom in Chloroform bei —15° bis —20° (Z., E., B. 47, 1108). Orangefelbe Krystalle. An trockner Luft kurze Zeit beständig; zersetzt sich an feuchter Luft unter HBr-Entwicklung, teilweise unter Bildung des Sulfoxyds. Wird durch Eisessig unter HBr-Entwicklung zersetzt.

Methyl-[4-oxy-phenyl]-sulfon  $C_6H_5O_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[4-acetoxy-phenyl]-sulfid durch Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbade (ZINCKE, EBEL, B. 47, 1106). — Nadeln oder Tafeln (aus Benzol). F: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Benzin.

4-Methoxy-1-methylmercapto-benzol, Methyl-[4-methoxy-phenyl]-sulfid  $C_6H_9OS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$  (S. 859). B. Aus Methyl-[4-oxy-phenyl]-sulfid durch Einw. von  $CH_3I$  und Natriumäthylat-Lösung (ZINCKE, EBEL, B. 47, 1106). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Methanol). F: 25—26°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Dimethyl-[4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd  $C_6H_9O_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Methyl-[4-oxy-phenyl]-sulfid und  $CH_3I$  bei 100°; man erhält die freie Base durch Umsetzung mit Silberoxyd (ZINCKE, EBEL, B. 47, 1107). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 107° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion. Das Jodid gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) Anhydridimethyl-[3,5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd (S. 422). —  $C_6H_{11}OS \cdot Cl$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 159° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $C_6H_{11}OS \cdot I$ . Krystalle (aus Wasser oder Eisessig). Schmilzt bei 123—124° unter Abspaltung von Methyljodid. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Eisessig. — Chloroplatinat. Orangefelbe Krystalle. F: 199°.

Dimethyl-[4-methoxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd  $C_6H_{11}O_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht durch Erhitzen des Bleisalzes von 4-Methoxy-thiophenol mit 5 Mol Dimethylsulfat (KEHRMANN, SAVA, B. 45, 2900). —  $C_6H_{13}OS \cdot Cl + HgCl_2$  (bei 100°). Krystalle (aus Wasser). F: 121—122°. Leicht löslich in heißem Wasser. —  $2C_6H_{13}OS \cdot Cl + PtCl_4$ .

Dimethyl-[4-äthoxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd  $C_{10}H_{15}O_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht durch Erhitzen des Bleisalzes von 4-Äthoxy-thiophenol mit 5 Mol Dimethylsulfat (KEHRMANN, SAVA, B. 45, 2901). —  $C_{10}H_{17}OS \cdot Cl + HgCl_2$ . Krystalle (aus Wasser). F: 111—112°. —  $2C_{10}H_{17}OS \cdot Cl + PtCl_4$ . Rotgelber krystallinischer Niederschlag.

4-Oxy-diphenylsulfid  $C_{12}H_{10}OS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$  (S. 859). B. Aus 4-Amino-diphenylsulfid durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen auf dem Wasserbade (BOURGEOIS, HUBER, R. 31, 31). — Krystalle (aus Alkohol). F: 25°.

2'-Nitro-4-oxy-diphenylsulfid  $C_{12}H_9O_2NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid und Phenol in Äther (ZINCKE, FARB, A. 391, 84). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 130—131° (Rotfärbung). Ziemlich löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, schwerer in Alkohol, Äther und Benzin. Leicht löslich in Alkalien mit dunkelroter Farbe. — Kaliumsalz. Metallglänzende, rotbraune Nadeln.

4'-Nitro-4-oxy-diphenylsulfid  $C_{12}H_9O_2NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid und Phenol in Äther (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 24). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Benzin. — Natriumsalz. Tiefröte Nadeln.

4'-Chlor-2'-nitro-4-oxy-diphenylsulfid  $C_{12}H_9O_2NCIS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot Cl \cdot NO_2$ . B. Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid und Phenol bei 110° (ZINCKE, A. 416, 101). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin. Löslich in verd. Alkalien mit roter Farbe.

2-Nitro-4'-oxy-4-methyl-diphenylsulfid  $C_{13}H_{11}O_2NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und Phenol in kaltem Chloroform (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 124). — Dunkelgelbe Tafeln (aus Benzol + Benzin). F: 128°. Löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Benzin. Löslich in Alkalien mit rotbrauner Farbe.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-sulfoxyd, 4,4'-Dimethoxy-diphenylsulfoxyd  $C_{14}H_{14}O_3S = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2SO$  (S. 860). B. Neben anderen Verbindungen aus Anisol und  $SO_2Cl_2$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  (BÖSEKEN, R. 30, 388). Aus 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und  $SOCl_2$  (GRIGNARD, ZORN, C. r. 160, 1179). — F: 96° (B.; G., Z.).

Tris-[4-äthoxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd, 4,4',4''-Triäthoxy-triphenyl-sulfoniumhydroxyd  $C_{34}H_{43}O_4S = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3S \cdot OH$  (S. 862). B. Das Sulfat entsteht

bei der Einw. von Phenetol und konz. Schwefelsäure auf 4,4'-Diäthoxy-diphenyldisulfoxyd (HILDRICH, *Soc.* 99, 1098). —  $(C_{12}H_{17}O_3S)_2Cr_2O_7$ . Orangefarben. Schmilzt unscharf bei 65° (H., *Soc.* 99, 1099). Zersetzt sich rasch an der Luft.

[4-Äthoxy-phenylsulfon]-aceton  $C_{11}H_{14}O_4S = C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus p-phenetolsulfinsäurem Natrium und Chloraceton (TROEGER, BECK, *J. pr.* [2] 87, 294). — Nadeln (aus Ligroin). F: 67,5°. Leicht löslich in kalter Natronlauge.

Oxim  $C_{11}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 127° (T., B., *J. pr.* [2] 87, 294).

Methyl-[4-acetoxy-phenyl]-sulfid, 4-Methylmercapto-phenylacetat  $C_9H_{10}O_3S = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[4-oxy-phenyl]-sulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (ZINCKE, EBEL, *B.* 47, 1106). — Nadeln (aus Benzin). F: 43—44°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Methyl-[4-acetoxy-phenyl]-sulfoxyd  $C_9H_{10}O_3S = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[4-acetoxy-phenyl]-sulfid und Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 0° (ZINCKE, EBEL, *B.* 47, 1106). — Blättchen (aus Benzin). F: 97—98°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin.

2'-Nitro-4-acetoxy-diphenylsulfid  $C_{14}H_{11}O_4NS = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 2'-Nitro-4-oxy-diphenylsulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, FARR, *A.* 391, 85). — Gelbe Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 81—82°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Benzin.

4'-Nitro-4-acetoxy-diphenylsulfid  $C_{14}H_{11}O_4NS = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 4'-Nitro-4-oxy-diphenylsulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (ZINCKE, LENHARDT, *A.* 400, 25). — Gelbliche Nadeln (aus Benzin). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

2-Nitro-4'-acetoxy-4-methyl-diphenylsulfid  $C_{11}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitro-4'-oxy-4-methyl-diphenylsulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (ZINCKE, RÖSE, *A.* 406, 124). — Gelbe Krystalle (aus Benzol-Benzin). F: 90°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

Monothiohydrochinon - diacetat  $C_{10}H_{10}O_3S = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$  (*S.* 862). B. Aus Monothiohydrochinon und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (ZINCKE, EBEL, *B.* 47, 1105). — Nadeln (aus Benzin). F: 66—67°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

[4-Äthoxy-phenylsulfon]-dichloressigsäurenitril  $C_{10}H_9O_3NCl_2S = C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot SO_2 \cdot CCl_2 \cdot CN$ . B. Aus [4-Äthoxy-phenylsulfon]-essigsäurenitril und Chlorkalk in Eisessig (TROEGER, KROSEBERG, *J. pr.* [2] 87, 76). — Prismen (aus Ligroin). F: 95°.

[4-Äthoxy-phenylsulfon]-dibromessigsäurenitril  $C_{10}H_9O_3NBr_2S = C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot SO_2 \cdot CBr_2 \cdot CN$ . B. Aus [4-Äthoxy-phenylsulfon]-essigsäurenitril und Brom (TROEGER, KROSEBERG, *J. pr.* [2] 87, 79). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.

Kohlensäure - äthylester - [4-mercapto-phenylester], Monothiohydrochinon-O-carbonsäureäthylester  $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_4 \cdot SH$ . B. Durch Reduktion von [4-Carbäthoxy-oxyl]-benzolsulfonsäurechlorid mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol (ZINCKE, EBEL, *B.* 47, 1104). — Fast farbloses Öl. Zersetzt sich beim Destillieren unter vermindertem Druck. Mit Wasserdampf flüchtig. — Verursacht auf der Haut Entzündungen.

4-Oxy-1-rhodan-benzol, 4-Rhodan-phenol, 4-Oxy-phenylrhodanid  $C_7H_7ONS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CN$ . B. Aus Phenol und Rhodan (Ergw. Bd. III/IV, S. 72) in  $CS_2$ -Lösung (SÖDERBÄCK, *A.* 419, 279). Aus 4-Rhodan-anilin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazolösung auf dem Wasserbad (S., *A.* 419, 282). — Tafeln (aus Wasser). F: 53—54°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit Zink und Salzsäure 4-Oxy-thiophenol.

4,4'-Dimethoxy-diphenyldisulfid  $C_{14}H_{14}O_2S_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 863). B. Durch Oxydation von 4-Methoxy-thiophenol in ammoniakalischer Lösung mit Luft (FICHTER, TAMM, *B.* 43, 3036).

4,4'-Diäthoxy-diphenyldisulfid  $C_{16}H_{18}O_2S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (*S.* 864). B. Durch Reduktion von 4,4'-Diäthoxy-diphenyldisulfoxyd mit HI in Eisessig bei Gegenwart von  $SO_2$  (HILDRICH, *Soc.* 99, 1098).

4,4'-Diacetoxy-diphenyldisulfid  $C_{16}H_{14}O_4S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (*S.* 864). B. Beim Erwärmen von 4-Oxy-thiophenol mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure (ZINCKE, EBEL, *B.* 47, 1105). — Nadeln (aus Benzin). F: 88—89°.

4,4'-Diäthoxy-diphenyldisulfoxyd  $C_{16}H_{18}O_4S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus p-Phenetolsulfinsäure durch Einw. von konz. Schwefelsäure (HILDRICH,

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 148 Anm. 1.

*Soc.* 97, 2590). Durch Erwärmen einer Suspension von p-Phenetolsulfinsäure in sehr verd. Schwefelsäure in Gegenwart von etwas HI und  $SO_2$  (H., *Soc.* 99, 1097). — Farblose oder schwach gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F:  $89^\circ$  (H., *Soc.* 99, 1097). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichbrauner Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit HI in Gegenwart von  $SO_2$  in Eisessig 4,4'-Diäthoxy-diphenylsulfid (H., *Soc.* 99, 1098). Liefert mit Phenetol und konz. Schwefelsäure Tris-[4-äthoxy-phenyl]-sulfoniumsulfat und wenig 4,4'-Diäthoxy-diphenylsulfid (H., *Soc.* 99, 1098).

**Bis-[3-chlor-4-oxy-phenyl]-sulfoxyd, 3,3'-Dichlor-4,4'-dioxy-diphenylsulfoxyd**  $C_{12}H_8O_2Cl_2S = (HO \cdot C_6H_3Cl)_2SO$ . B. Aus o-Chlor-phenol und  $SOCl_2$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  in  $CS_2$ -Lösung (GIZDAR, SMILES, *Soc.* 97, 2252). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $195^\circ$ . Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Gibt mit alkoh. Salzsäure 2,4-Dichlor-phenol und ein öliges Gemisch von chlorierten Sulfiden.

**Methyl-[3,5-dibrom-4-oxy-phenyl]-sulfid**  $C_7H_5OBr_2S = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot S \cdot CH_3$  (*S.* 864). B. Aus Methyl-[4-oxy-phenyl]-sulfid und überschüssigem Brom in Chloroform, zuletzt bei Wasserbadtemperatur (ZINCKE, EBEL, *B.* 47, 1108).

**Methyl-[3,5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoxyd**  $C_7H_5O_2N_2S = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot SO \cdot CH_3$  (*S.* 867). B. Durch Erwärmen von Methyl-[4-oxy-phenyl]-sulfid mit Salpetersäure (D: 1,15—1,2) (ZINCKE, EBEL, *B.* 47, 1106).

**Dimethyl-[3,5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd**  $C_8H_{10}O_2N_2S = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$ .

Anhydro-dimethyl-[3,5-dinitro-4-oxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd  $(C_8H_9O_2N_2S)_x$  (*S.* 867). Hat wahrscheinlich die Formel  $C_{16}H_{18}O_4N_4S_2$ ; zur Konstitution vgl. ZINCKE, EBEL, *B.* 47, 1102. — B. Beim Erhitzen von Dimethyl-[4-oxy-phenyl]-sulfoniumchlorid oder -jodid mit Salpetersäure (D: 1,4) (Z., E., *B.* 47, 1107).

**1,4-Dimercapto-benzol, p-Phenylendimercaptan, Dithiohydrochinon**  $C_6H_4S_2 = HS \cdot C_6H_4 \cdot SH$  (*S.* 867). B. Aus dem Chlorid der p-Thioanisol-sulfonsäure durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (POLLAK, *M.* 35, 1453, 1457).

**1,4-Bis-phenylmercapto-benzol, p-Phenylen-bis-phenylsulfid, Dithiohydrochinondiphenyläther**  $C_{18}H_{14}S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$ . B. Durch Einw. von Bleithiophenolat bei  $225^\circ$  auf p-Dibrombenzol oder auf 4-Brom-diphenylsulfid (BOURGOIS, FOVASSIN, *Bl.* [4] 9, 941; *R.* 30, 431). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $81,5^\circ$ .  $Kp_{14}$ :  $265^\circ$ . Löslich in Äther und  $CS_2$ , fast unlöslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol.

**p-Phenylen-bis-pikrylsulfid, Dithiohydrochinondipikryläther**  $C_{18}H_8O_{12}N_6S_2 = (O_2N)_2C_6H_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_2$ . B. Aus Dithiohydrochinon und Pikrylchlorid in alkoh. Lösung (POLLAK, *M.* 35, 1453, 1455). — Krystalle (aus Eisessig). F:  $263—266^\circ$ .

**Dithiohydrochinon-phenyläther-p-tolyläther**  $C_{11}H_{10}S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Brom-diphenylsulfid und der Bleiverbindung des Thio-p-kresols bei  $225^\circ$  (BOURGOIS, FOVASSIN, *Bl.* [4] 9, 943; *R.* 30, 437). — Krystallinisch. F:  $55,5^\circ$ .  $Kp_{14}$ :  $272^\circ$ . Sehr leicht löslich in Äther und  $CS_2$ , schwer in Alkohol.

**1,4-Bis-p-tolylmercapto-benzol, p-Phenylen-bis-p-tolylsulfid, Dithiohydrochinon-di-p-tolyläther**  $C_{20}H_{16}S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus p-Dibrombenzol und der Bleiverbindung des Thio-p-kresols bei  $225^\circ$  (BOURGOIS, FOVASSIN, *Bl.* [4] 9, 942; *R.* 30, 433). — Prismatische Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F:  $99^\circ$ .  $Kp_{14}$ :  $285^\circ$ .

**1,4-Bis-benzylmercapto-benzol, p-Phenylen-bis-benzylsulfid, Dithiohydrochinondibenzyläther**  $C_{20}H_{16}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Dithiohydrochinon und Benzylchlorid in alk. Lösung (FINZI, *G.* 44 I, 604). — Schuppen. F:  $127^\circ$ . Schwer löslich in siedendem Alkohol und siedender Essigsäure, ziemlich löslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Absorbiert bei Abwesenheit eines Lösungsmittels bei ca.  $-15^\circ$  8 Atome Chlor (F., *G.* 46 II, 201). Gibt mit Brom in Chloroform oder Äther p-Phenylen-bis-benzylsulfid-tetrabromid; reagiert analog mit Jod (F., *G.* 44 I, 606).

**1,4-Bis-benzylsulfoxyd-benzol, p-Phenylen-bis-benzylsulfoxyd**  $C_{20}H_{16}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Oxydation von Dithiohydrochinondibenzyläther mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur, mit  $K_2Cr_2O_7$  in Eisessig oder mit konz. Salpetersäure (FINZI, *G.* 44 I, 604). — Krystalle (aus Eisessig). F:  $241^\circ$ . Unlöslich in Äther und Chloroform. — Wird durch HBr oder HI in Äther oder Chloroform zu Dithiohydrochinondibenzyläther reduziert. — p-Phenylen-bis-benzylsulfid-tetrabromid  $C_{20}H_{12}Br_4S_2 = C_6H_4(SBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus Dithiohydrochinondibenzyläther und Brom in Chloroform oder Äther (F., *G.* 44 I, 606). Rote Krystalle. F:  $85^\circ$ . Verliert an der Luft oder beim Kochen mit absol. Alkohol das Brom unter Rückbildung von Dithiohydrochinondibenzyläther. Gibt beim Kochen mit Wasser oder Alkalien p-Phenylen-bis-benzylsulfoxyd. — p-Phenylen-bis-benzylsulfid-tetrajodid  $C_{20}H_{12}I_4S_2 = C_6H_4(SI_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus Dithiohydrochinondibenzyläther und überschüssigem Jod in Chloroform

(F., G. 44 I, 607). Braune Krystalle. F: 120°. An der Luft ziemlich beständig. Gibt beim Kochen mit Wasser oder Alkalien Dithiohydrochinondibenzyläther. Liefert mit Silberacetat in Essigsäure p-Phenyl-bis-benzylsulfoxyd.

**1.4-Bis-benzylsulfon-benzol**, p-Phenyl-bis-benzylsulfon  $C_{20}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Kochen von Dithiohydrochinondibenzyläther mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (FINZI, G. 44 I, 605). — Krystalle. Bräunt sich oberhalb 280° und schmilzt bei ca. 310°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

**1.4-Bis-[α-naphthylmercapto]-benzol**, p-Phenyl-bis-α-naphthylsulfid, Dithiohydrochinon-di-α-naphthyläther  $C_{28}H_{24}S_2 = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus p-Dibrombenzol und dem Bleisalz des α-Naphthylmercaptans bei 225° (BOURGEOIS, FOUASSIN, Bl. [4] 9, 943; R. 80, 434). — Tafeln. F: 148,5°. Siedet bei 14 mm Druck unter Zersetzung oberhalb 360°. Löslich in  $CS_2$ .

**1.4-Bis-[β-naphthylmercapto]-benzol**, p-Phenyl-bis-β-naphthylsulfid, Dithiohydrochinon-di-β-naphthyläther  $C_{28}H_{24}S_2 = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus p-Dibrombenzol und dem Bleisalz des β-Naphthylmercaptans bei 225° (BOURGEOIS, FOUASSIN, Bl. [4] 9, 943; R. 80, 436). — F: 185°. Siedet bei 14 mm Druck unter Zersetzung oberhalb 360°. Sehr wenig löslich in  $CS_2$ , fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

**1.4-Bis-trichlormethylmercapto-benzol**, p-Phenyl-bis-trichlormethylsulfid, Dithiohydrochinon-bis-trichlormethyläther  $C_8H_4Cl_6S_2 = C_6H_4(S \cdot CCl_3)_2$  (S. 869). B. Aus Dithiohydrochinon-S.S'-diessigsäure und Chlor in Chloroform (FINZI, G. 46 II, 200). — F: 149°. Löslich in Äther, Chloroform und siedendem Eisessig.

**p-Phenyl-bis-thioglykolsäure**, Dithiohydrochinon-S.S'-diessigsäure  $C_{10}H_{10}O_6S_2 = C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus Dithiohydrochinon und 2 Mol Chloroessigsäure in alkal. Lösung (FINZI, G. 44 I, 585). — Gelbliche Prismen. F: 216°. Löslich bei Siedetemperatur in Wasser, Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther. — Liefert mit Chlor in Chloroform p-Phenyl-bis-trichlormethylsulfid (F., G. 46 II, 200). —  $Na_2C_{10}H_8O_6S_2$ . Krystalle. —  $Ag_2C_{10}H_8O_6S_2$ .

**p-Phenyl-bis-sulfoxydessigsäure**  $C_{10}H_{10}O_6S_2 = C_6H_4(SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch Oxydation von Dithiohydrochinon-S.S'-diessigsäure mit 2 Mol Wasserstoffperoxyd in Eisessig (FINZI, G. 44 I, 587). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (Zers.). —  $Ag_2C_{10}H_8O_6S_2$ . Schwer löslich in Wasser.

**p-Phenyl-bis-sulfonessigsäure**  $C_{10}H_{10}O_8S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch Oxydation von Dithiohydrochinon-S.S'-diessigsäure mit 4 Mol Wasserstoffperoxyd in Eisessig (FINZI, G. 44 I, 587). — Krystalle (aus Alkohol). F: 226° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. —  $Ag_2C_{10}H_8O_8S_2$ .

#### Derivate des Monotellurohydrochinons.

**Methyl-[4-methoxy-phenyl]-tellurid**  $C_8H_9OTe = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von Methyl-[4-methoxy-phenyl]-telluriddijodid mit  $K_2S_2O_8$ -Lösung in Gegenwart von Äther (MORGAN, DREW, Soc. 127, 2315). — Gelbes Öl von brechenregendem Geruch.

**Methyl-[4-methoxy-phenyl]-telluroxyd**  $C_8H_9O_2Te = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeO \cdot CH_3$ . — Methyl-[4-methoxy-phenyl]-telluriddijodid  $C_8H_9OI_2Te = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeI_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Methyljodid auf 4.4'-Dimethoxy-diphenylditellurid (MORGAN, DREW, Soc. 127, 2314). Rote Krystalle. F: 109°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch  $K_2S_2O_8$  in Gegenwart von Äther teils zu Methyl-[4-methoxy-phenyl]-tellurid, teils (unter Abspaltung von  $CH_3I$ ) zu 4.4'-Dimethoxy-diphenylditellurid reduziert.

**Dimethyl-[4-methoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd**  $C_8H_9O_3Te = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 4.4'-Dimethoxy-diphenylditellurid mit Methyljodid (LEDBER, B. 49, 2053; MORGAN, DREW, Soc. 127, 2314). —  $C_8H_9O_3Te \cdot I$ . Leuchtfarberne, mikrokristallinische Niederschlag. F: 170–172° (M., D.). Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln; wird durch siedenden Alkohol hydrolysiert. — Pikrat  $C_8H_9O_3Te \cdot O \cdot C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 126–127° (L.; M., D.).

**Bis-[4-methoxy-phenyl]-tellurid**, 4.4'-Dimethoxy-diphenylditellurid  $C_{14}H_{11}O_4Te = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te$ . Die im Hptv. (S. 869) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist 4.4'-Dimethoxy-diphenylditellurid (S. 425) (MORGAN, KELLET, Soc. 1926, 1081).

B. 4.4'-Dimethoxy-diphenylditellurid entsteht durch Umsetzung von 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid mit  $TeBr_2$  in Äther, Zersetzung mit Wasser und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Kupferpulver auf 275° im  $CO_2$ -Strom (LEDBER, B. 49, 1078). Reinigung erfolgt durch Behandeln mit Brom und Reduktion des entstandenen Dibromids mit  $CH_3 \cdot MgI$ . — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 56–57°.  $Kp_{14}$ : 237–243°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. —  $C_{14}H_{11}O_4Te + HgCl_2$ . Gelb, amorph. Schmilzt gegen 90°. —  $C_{14}H_{11}O_4Te + HgBr_2$ . Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 77–78°. —  $C_{14}H_{11}O_4Te + HgI_2$ . Gelb, amorph. Sintert gegen 55°, ist bei 63° geschmolzen.

**Bis-[4-äthoxy-phenyl]-tellurid, 4,4'-Diäthoxy-diphenyltellurid**  $C_{16}H_{18}O_4Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te$ . Die im *Hptw.* (S. 870) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist 4,4'-Diäthoxy-diphenyltellurid (S. 425) (MORGAN, DREW, *Soc.* 127, 2308).

**B. 4,4'-Diäthoxy-diphenyltellurid** entsteht durch Umsetzung von 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid mit  $TeBr_4$  in Äther, Zersetzung mit Eiswasser, Destillation und Erhitzen des Rückstands mit Kupferpulver auf 275° (LEDERER, B. 50, 238). Reinigung erfolgt durch Behandlung mit Jod und Reduktion des Dijodids mit  $CH_3 \cdot MgI$ . — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 63°. Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Benzin, leicht in Äther und Benzol. —  $C_{16}H_{18}O_4Te + HgCl_2$ . Plättchen. F: 150—151°. —  $C_{16}H_{18}O_4Te + HgBr_2$ . Schuppen. F: 155—156°. —  $C_{16}H_{18}O_4Te + HgI_2$ . Gelbes Pulver. F: 123—124°.

**Bis-[4-methoxy-phenyl]-telluroxyd, 4,4'-Dimethoxy-diphenyltelluroxyd**  $C_{14}H_{14}O_6Te = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeO$  und Salze vom Typus  $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeAc_x$  (vgl. a. unten). **B.** Aus 4,4'-Dimethoxy-diphenyltellurid durch Umsetzung mit Brom und Behandeln des entstandenen Dibromids mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbade (LEDERER, B. 49, 1080). — Nadeln (aus Benzol). F: 190—191°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwerer in Benzin,  $CCl_4$  und  $CS_2$ , schwer in Benzin. Löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — Dichlorid  $C_{14}H_{14}O_6Cl_2Te = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$ . **B.** Aus 4,4'-Dimethoxy-diphenyltellurid und Chlor in Äther (L., B. 49, 1079). Säulen (aus Benzol). F: 183—184°. Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol,  $CS_2$ ,  $CCl_4$  und Benzin. Einw. von Wasser: L., B. 49, 1080. — Dibromid  $C_{14}H_{14}O_6Br_2Te = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$ . **B.** Aus 4,4'-Dimethoxy-diphenyltellurid und Brom in Äther (L., B. 49, 1079). Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Benzin). F: 195—196° (L., B. 49, 1077; 53, 714). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und  $CCl_4$ , schwer in Alkohol und  $CS_2$ , unlöslich in Petroläther. — Dijodid  $C_{14}H_{14}O_6I_2Te = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeI_2$ . **B.** Aus 4,4'-Dimethoxy-diphenyltellurid und Jod in Äther (L., B. 49, 1079). Dunkelrote Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 166° bis 167°. Löslich in heißem Benzol und  $CCl_4$  und in kaltem Chloroform und  $CS_2$ , schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzin.

Die im *Hptw.* (S. 870) als 4,4'-Dimethoxy-diphenyltelluroxydhydrat  $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te(OH)_2$  (?) beschriebene Verbindung ist 4-Methoxy-phenyltellurtrihydroxyd  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(OH)_3$ ; die im *Hptw.* beschriebenen Salze vom Typus  $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeAc_x$  (?) leiten sich vom Typus  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeAc_x$  ab (MORGAN, KELLETT, *Soc.* 1926, 1081).

**Bis-[4-äthoxy-phenyl]-telluroxyd, 4,4'-Diäthoxy-diphenyltelluroxyd**  $C_{16}H_{18}O_6Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeO$  und Salze vom Typus  $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeAc_x$  (vgl. a. unten). **B.** Aus 4,4'-Diäthoxy-diphenyltellurid durch Umsetzung mit Jod und Behandlung des entstandenen Dijodids mit Ammoniak auf dem Wasserbade (LEDERER, B. 50, 241). — Nicht rein erhalten. Amorph. Sintert von 120° an und ist bei ca. 148° geschmolzen. Sehr leicht löslich in Chloroform und Methanol, leicht in heißem Benzol und  $CS_2$ , sehr wenig in  $CCl_4$ , unlöslich in Benzin. — Dichlorid. Vgl. darüber L., B. 50, 241; MORGAN, DREW, *Soc.* 127, 2312. — Dibromid  $C_{16}H_{18}O_6Br_2Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeBr_2$ . **B.** Aus 4,4'-Diäthoxy-diphenyltellurid und Brom in Äther (L., B. 50, 240). Krystalle. Schmilzt, aus Äther oder Alkohol krystallisiert, bei 116—117°, aus Benzol + Benzin krystallisiert, gegen 90°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform,  $CS_2$ , warmem  $CCl_4$  und warmem Äther, löslich in siedendem Alkohol. — Dijodid  $C_{16}H_{18}O_6I_2Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeI_2$ . **B.** Aus 4,4'-Diäthoxy-diphenyltellurid und Jod in absol. Äther (LEDERER, B. 50, 241). Rote Säulen (aus Benzol + Alkohol). F: 134° bis 135°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und  $CS_2$ , leicht in heißem  $CCl_4$ , schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzin.

Die im *Hptw.* (S. 870) als 4,4'-Diäthoxy-diphenyltelluroxydhydrat  $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te(OH)_2$  (?) beschriebene Verbindung ist 4-Äthoxy-phenyltellurtrihydroxyd  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te(OH)_3$ ; die im *Hptw.* beschriebenen Salze vom Typus  $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeAc_x$  (?) leiten sich vom Typus  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeAc_x$  ab (MORGAN, DREW, *Soc.* 127, 2308; vgl. M., KELLETT, *Soc.* 1926, 1081).

**Methyl-bis-[4-methoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd**  $C_{14}H_{18}O_6Te = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te(CH_3) \cdot OH$ . **B.** Das Jodid entsteht aus 4,4'-Dimethoxy-diphenyltellurid und  $CH_3I$  (LEDERER, B. 49, 1081). —  $C_{14}H_{18}O_6Te \cdot I$ . Krystallpulver. F: 108—109° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Wasser unter Zersetzung. — Pikrat  $C_{14}H_{17}O_6Te \cdot O \cdot C_6H_4O_2N_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°.

**Methyl-bis-[4-äthoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd**  $C_{16}H_{22}O_6Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te(CH_3) \cdot OH$ . —  $C_{16}H_{22}O_6Te \cdot I$ . **B.** Aus 4,4'-Diäthoxy-diphenyltellurid und Methyljodid (LEDERER, B. 50, 242). Schmilzt gegen 69°. Sehr leicht löslich in Chloroform. Gibt leicht Methyljodid ab.

**Tris-[4-methoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd**  $C_8H_{20}O_6Te = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3Te \cdot OH$ . **B.** Das Jodid entsteht durch Umsetzung von 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid mit  $TeCl_4$  in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit  $KI$  (LEDERER, B. 49, 1388). —

$C_{21}H_{21}O_2Te$ ·I. Krystallpulver. F: 160°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform. — Pikrat  $C_{21}H_{21}O_2Te \cdot O \cdot C_6H_5O_6N_3$ . Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 160°.

**Tris-[4-äthoxy-phenyl]-telluroniumhydroxyd**  $C_{24}H_{28}O_4Te = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3Te \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht durch Umsetzung von 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid mit  $TeCl_4$  und Behandlung des Reaktionsprodukts mit KI (LEDERER, B. 49, 2530). —  $C_{24}H_{28}O_4Te \cdot Br$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 218°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. —  $C_{24}H_{28}O_4Te \cdot I$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 208° bis 209°. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Chloroform. — Pikrat  $C_{24}H_{28}O_4Te \cdot O \cdot C_6H_5O_6N_3$ . Plättchen (aus Alkohol). F: 178—179°.

**4,4'-Dimethoxy-diphenylditellurid**  $C_{14}H_{14}O_2Te_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te \cdot Te \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Ist die im *Hptw.* (S. 869) als 4,4'-Dimethoxy-diphenylditellurid (?) beschriebene Verbindung; zur Konstitution vgl. MORGAN, KELLETT, Soc. 1926, 1081. — B. Durch Einw. von  $TeCl_4$  auf Anisol bei Wasserbadtemperatur und Reduktion des Reaktionsprodukts mit alkal.  $Na_2S_2O_4$ -Lösung (LEDERER, B. 48, 2052). — Dunkelrote Nadeln (aus Petrol-äther). F: 50° (L.), 57° (M., K.). — Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid Dimethyl-[4-methoxy-phenyl]-telluroniumjodid und Methyl-[4-methoxy-phenyl]-telluriddijodid (M., DREW, Soc. 127, 2314; vgl. L., B. 48, 2053).

**4,4'-Diäthoxy-diphenylditellurid**  $C_{16}H_{18}O_2Te_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Te \cdot Te \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Ist die im *Hptw.* (S. 870) als 4,4'-Diäthoxy-diphenylditellurid (?) beschriebene Verbindung; zur Konstitution vgl. MORGAN, DREW, Soc. 127, 2308. — B. Durch Einw. von  $TeCl_4$  auf Phenetol bei Wasserbadtemperatur und Reduktion des Reaktionsproduktes mit alkal.  $Na_2S_2O_4$ -Lösung (LEDERER, B. 48, 2053). — Orangerote Plättchen (aus Alkohol). F: 64° (L.<sup>1)</sup>).

**Bis-[4-methoxy-phenyl]-ditellurtrisulfid** (P)  $C_{14}H_{14}O_6S_3Te_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeS)_2S(?)$  (S. 870). Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. MORGAN, KELLETT, Soc. 1926, 1081.

**Bis-[4-äthoxy-phenyl]-ditellurtrisulfid** (P)  $C_{16}H_{18}O_6S_3Te_2 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeS)_2S(?)$  (S. 870). Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. MORGAN, DREW, Soc. 127, 2308.

**Bis-[4-äthoxy-phenyl]-ditellurpentasulfid** (P)  $C_{16}H_{18}O_8S_5Te_2 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot TeS)_2S_3(?)$  (S. 870). Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. MORGAN, DREW, Soc. 127, 2308.

#### 4. Dioxybenzol-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von Brenzcatechin, Resorcin oder Hydrochinon abzuleiten sind.

**x,x-Dinitro-x-oxy-x-methoxy-benzol vom Schmelzpunkt 181°**  $C_7H_5O_6N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Neben geringeren Mengen des Isomeren vom Schmelzpunkt 114° durch Diazotieren von 2,3,5-Trinitro-4-amino-anisol und Erwärmen der Diazolösung mit Alkohol (REVERDIN, MELDOLA, J. pr. [2] 88, 790; Bl. [4] 13, 984; M., R., Soc. 103, 1487). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 181°. Löslich in heißem Wasser.

**x,x-Dinitro-x-oxy-x-methoxy-benzol vom Schmelzpunkt 114°**  $C_7H_5O_6N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 114° (R., M.; M., R.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Die S. 871, Z. 6—17 v. o. aufgeführten Verbindungen sind als 3,3'-Dioxy-diphenylsulfid (S. 407), 3,3'-Dioxy-diphenylsulfon (S. 407) und 6,6'-Dibrom-3,3'-dioxy-diphenylsulfid (S. 407) zu formulieren; vgl. TASSINARI, G. 23 I, 194.

**x-Methylmercapto-x-pikrylmercapto-benzol vom Schmelzpunkt 144—147°**  $C_{13}H_9O_6N_3S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . B. Aus den durch Sulfurieren von Thioanisol mit rauchender Schwefelsäure und Behandeln der Sulfonsäuren mit  $PCl_5$  neben Thioanisoldisulfonsäure-(2,4)-dichlorid erhaltenen öligen Sulfochloriden durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Fraktionieren im Vakuum und Behandeln der höhersiedenden Fraktion mit alkoh. Pikrylchloridlösung (POLLAK, M. 35, 1456). — Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig). F: 144—147°.

**x-Methylmercapto-x-pikrylmercapto-benzol vom Schmelzpunkt 178—180°**  $C_{13}H_9O_6N_3S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . B. Neben Dithiohydrochinon-dipikryläther durch Reduktion des Chlorids der aus Thioanisol und konz. Schwefelsäure erhaltenen Thioanisolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Pikrylchlorid in Alkohol (POLLAK, M. 35, 1458). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 178—180°.

<sup>1)</sup> Nach MORGAN, DREW (Soc. 127, 2311) schmilzt die Verbindung nicht bei 64°, sondern bei 107—108°.

Bis - [x - äthoxy - phenyl] - [x - phenylmercapto - phenyl] - sulfoniumhydroxyd  $C_{28}H_{30}O_3S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot S[C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5]_2 \cdot OH$ . B. Das Sulfat entsteht bei der Einw. von Phenetol und konz. Schwefelsäure auf Diphenyldisulfoxyd (HILDRICH, *Soc.* 99. 1096). —  $2C_{28}H_{30}O_3S_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Hellbraune Krystalle. F: 130°.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_7H_8O_2$ .

1. **2,3-Dioxy-toluol, 3-Methyl-brenzcatechin, Isohomobrenzcatechin**  $C_7H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$  (S. 872). B. Aus 3-Oxy-2-methoxy-toluol oder aus 2-Oxy-3-methoxy-toluol durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) im Rohr auf 150° (MAJIMA, OKAZAKI, *B.* 49, 1489). Man erhitzt 3,4-Dioxy-2-methyl-benzoesäure in wäbr. Lösung im Einschmelzrohr auf 170—180° (PERKIN, *Soc.* 109, 920). Man erhitzt das Kaliumsalz der 3-Chlor-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5) mit Ätzkali auf 160—180°, verdünnt die Schmelze mit Wasser und erhitzt die Lösung mit verd. Salzsäure auf ca. 200° (FAHLBERG, LIST & Co., D. R. P. 256345; C. 1913 I, 866; *Frdl.* 11, 191). — Äußerst hygroskopische Krystalle, die bei ca. 45° schmelzen (M., O.). Blättchen (aus Benzol). F: 68° (F., L. & Co.). Kp: 241° (unkorr.) (F., L. & Co.), 238—240° (P.); Kp<sub>13</sub>: 134—136° (M., O.); Kp<sub>14</sub>: 136—137° (P.); Kp<sub>15</sub>: 112° (F., L. & Co.). — Die wäbr. Lösung färbt sich mit  $FeCl_3$  erst braun, dann schwarz; die alkoh. Lösung färbt sich mit  $FeCl_3$  vorübergehend grün, dann schwarz (M., O.; M., B. 48, 1595; P.). Die alkoh. Lösung färbt sich mit Alkalien schmutziggriin, dann braun und schließlich bräunlichrot (M., O.; M.).

3-Oxy-2-methoxy-toluol  $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 872). Die wasserfreie Verbindung ist ein Öl; krystallisiert aus Wasser in Blättchen mit  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser, die bei 39° schmelzen und über konz. Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren (MAJIMA, OKAZAKI, *B.* 49, 1488). — Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig unter guter Kühlung entstehen 4-Nitro-3-oxy-2-methoxy-toluol, 6-Nitro-3-oxy-2-methoxy-toluol und 4,6-Dinitro-3-oxy-2-methoxy-toluol (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* 105, 159; M., O., *B.* 49, 1486, 1493).

2-Oxy-3-methoxy-toluol  $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd mit amalgamiertem Zink und siedender Salzsäure (MAJIMA, OKAZAKI, *B.* 49, 1488). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 41—42°. — Färbt sich mit  $FeCl_3$  in alkoh. oder wäbr. Lösung rötlichbraun.

2,3-Dimethoxy-toluol  $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 3-Oxy-2-methoxy-toluol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (MAJIMA, OKAZAKI, *B.* 49, 1489; CAIN, SIMONSEN, *Soc.* 105, 159). Beim Erhitzen von 2-Oxy-3-methoxy-toluol mit  $CH_3I$  und alkoh. Kalilauge im Rohr auf 110—120° (MA., O.). Durch Reduktion von 2,3-Dimethoxy-benzaldehyd in Alkohol mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MOSIMANN, TAMBOR, *B.* 49, 1262). — Aromatisch riechendes Öl. Kp<sub>18</sub>: 92—93° (Mo., T.); Kp: 202—203° (MA., O.; C., S.). Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich allmählich rosarot (Mo., T.). — Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig unter Kühlung entsteht 5-Nitro-2,3-dimethoxy-toluol (C., S.); bei Zimmertemperatur entsteht außerdem noch 6-Methoxy-toluchinon (MA., O.).

5-Chlor-2,3-dioxy-toluol  $C_7H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl(OH)_2$ . B. Durch längere Einw. von Zinnchlorürlösung auf den Monosalpetersäureester des 3-Chlor-1-methyl-cyclohexadien-(1,3)-diol-(6,6)-ons-(5) (Syst. No. 671a) (ZINCKE, *A.* 417, 226). — Nadeln (aus Benzin). F: 89°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser. Die anfangs farblose Lösung in Alkali wird rasch blau bis schwarz. — Wird durch Luftsauerstoff unter Graufärbung oxydiert.

Diacetat  $C_{11}H_{10}O_4Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Nadeln (aus Benzin). F: 65—66° nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (ZINCKE, *A.* 417, 227).

1<sup>1</sup>-Chlor-2,3-dimethoxy-toluol, 2,3-Dimethoxy-benzylchlorid  $C_8H_9O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2,3-Dimethoxy-benzylalkohol durch Einw. von  $SOCl_2$  in Gegenwart von etwas  $CaCl_2$  (KAUFMANN, MÜLLER, *B.* 51, 123) oder durch Einw. von  $HCl$  in äther. Lösung (DOUETTEAU, *Bl.* [4] 11, 653). — Nadeln (aus Toluol). F: 69—70,5° (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 677). Kp<sub>11</sub>: 128,5—129° (geringe Zersetzung) (K., M.); Kp<sub>13</sub>: 133—137° (D.). D° (des nicht krystallinisch erhaltenen Produktes): 1,1958 (D.). — Zersetzung durch Erhitzen unter Druck: K., M.

4,6-Dichlor-2,3-dioxy-toluol  $C_7H_6O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6HCl_2(OH)_2$ . B. Durch Einw. von  $SnCl_4$ -Lösung auf den Monosalpetersäureester des 3,4-Dichlor-1-methyl-cyclohexadien-(1,3)-diol-(6,6)-ons-(5) (Syst. No. 671a) (ZINCKE, *A.* 417, 214). — Nadeln (aus verdünnter wäbr.  $SnCl_4$ -Lösung). F: 107°. Färbt sich an der Luft rötlich. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser; löslich in Alkalien und SodaaLösung; die alkal. Lösungen werden an der Luft allmählich blauviolett. — Wird durch verd. Salpetersäure zu 5,6-Dichlor-3-methyl-o-benzochinon oxydiert. Liefert mit Chlor in Eisessig ein Ketochlorid



(gelbliche Prismen; F: 86–89°), das durch Reduktion mit  $\text{SnCl}_2$  in 4.5.6-Trichlor-2.3-dioxy-toluol übergeht.

Diacetat  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HCl}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Nadeln (aus Essigsäure). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (ZINCKE, A. 417, 215).

4.5.6-Trichlor-2.3-dioxy-toluol  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OH})_2$  (S. 872). B. Man leitet Chlor in eine Lösung von 4.5-Dichlor-2.3-dioxy-toluol, 2.3-Diamino-toluol, 5.6-Dichlor-2-oxy-3-amino-toluol oder 5-Chlor-2-oxy-3-amino-toluol in salzsäurehaltigem Eisessig ein und reduziert das jeweils entstandene Ketochlorid mit  $\text{SnCl}_2$  (ZINCKE, A. 417, 215, 216 Anm. 1, 220, 224). — Nadeln (aus salzsäurehaltiger Essigsäure). F: 179–180° (nach vorherigem Sintern).

Dimethyläther  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Nadeln (aus Wasser). F: 68–69° (ZINCKE, A. 417, 216).

Diacetat  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$  (S. 872). Nadeln (aus Alkohol). F: 174° bis 175° bzw. 178° (ZINCKE, A. 417, 216, 220).

4.6-Dichlor-5-brom-2.3-dioxy-toluol  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_2\text{Br}(\text{OH})_2$ . B. Durch Reduktion von 2.3.4.4-Tetrachlor-3-brom-1-methyl-cyclohexen-(1.3)-diol-(6.6)-ons-(5) mit  $\text{SnCl}_2$  (JANNEY, A. 398, 363). Man reduziert 5.6-Dibrom-3-nitro-2-oxy-toluol mit  $\text{SnCl}_2$ , behandelt das entstandene Amin in salzsäurehaltigem Eisessig mit Chlor und reduziert das Reaktionsprodukt mit  $\text{SnCl}_2$  (J., A. 398, 357, 371). — Farblose, an der Luft sich färbende Nadeln (aus Benzin). F: 186°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol; ohne Zersetzung löslich in Alkalien.

Diacetat  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_2\text{Br}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Blättchen (aus Eisessig). F: 176° bis 177° (JANNEY, A. 398, 364).

4.5-Dibrom-2.3-dioxy-toluol  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OH})_2$ . B. Durch Reduktion des Monosalpetersäureesters des 3.4-Dibrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-diol-(6.6)-ons-(5) mit  $\text{SnCl}_2$  (ZINCKE, JANNEY, A. 398, 351). — Nadeln (aus sehr verdünnter wäßriger  $\text{SnCl}_2$ -Lösung). F: 104°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, weniger in Wasser und Benzin; ohne Zersetzung löslich in Alkalien und Sodalösung. Färbt sich an der Luft dunkel.

Diacetat  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HBr}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Nadeln (aus Essigsäure). F: 137° bis 138° (ZINCKE, JANNEY, A. 398, 351).

4-Nitro-3-oxy-2-methoxy-toluol  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Entsteht neben 6-Nitro-3-oxy-2-methoxy-toluol und 4.6-Dinitro-3-oxy-2-methoxy-toluol aus 3-Oxy-2-methoxy-toluol und Salpetersäure (D: 1,4) bei einer —10° nicht übersteigenden Temperatur (MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1493). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 59–60°.

4-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes des 4-Nitro-3-oxy-2-methoxy-toluols mit  $\text{CH}_3\text{I}$  im Rohr auf 115–120° (MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1494).

5-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Aus 2.3-Dimethoxy-toluol und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1489; CAIN, SIMONSEN, Soc. 105, 159). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75–76° (M., O.; C., S.; vgl. GIBSON, SIMONSEN, RAU, Soc. 111, 70 Anm.). — Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,52) entsteht 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-toluol (M., O., B. 49, 1493).

6-Nitro-3-oxy-2-methoxy-toluol  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Siehe oben bei 4-Nitro-3-oxy-2-methoxy-toluol. — Krystalle (aus Ligroin). F: 91–92° (MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1494).

6-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Aus 6-Nitro-3-oxy-2-methoxy-toluol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1494). Durch Einw. einer warmen schwefelsauren alkoholischen Lösung von Amylnitrit auf 6-Nitro-2.3-dimethoxy-4-amino-toluol (CAIN, SIMONSEN, Soc. 105, 161; vgl. M., O., B. 49, 1486) oder auf 6-Nitro-2.3-dimethoxy-5-amino-toluol (M., O., B. 49, 1493). — Nadeln (aus Alkohol). Enthält, entgegen den Angaben von CAIN, SIMONSEN (Soc. 105, 156), kein Krystallwasser (M., O.). F: 45–46° (M., O.), 47–48° (C., S.).

5-Chlor-6-nitro-2.3-dioxy-toluol  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HCl}(\text{NO}_2)(\text{OH})_2$ . B. Wurde einige Male neben anderen Produkten bei der Einw. von  $\text{SnCl}_2$  auf den Monosalpetersäureester des 3-Chlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-diol-(6.6)-ons-(5) unter Kühlung erhalten (ZINCKE, A. 417, 228). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 135°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin, schwer in kaltem Wasser; mit rotgelber Farbe löslich in Alkali. — Wird durch verd. Salpetersäure zu einem aus Benzin in orangeroten Nadeln krystallisierenden Chinon vom Schmelzpunkt 166° oxydiert.

Diacetat  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{NCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HCl}(\text{NO}_2)(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Eisessig, weniger löslich in Alkohol (ZINCKE, A. 417, 229).

4.5-Dinitro-2.3-dimethoxy-toluol  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Aus 4-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol und Salpetersäure (D: 1,52) in siedendem Eisessig (MAJIMA,

OKAZAKI, B. 49, 1495). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127°. — Gibt mit heißer Salpetersäure (D: 1,52) 4.5.6-Trinitro-2.3-dimethoxy-toluol.

4.6-Dinitro-3-oxy-2-methoxy-toluol  $C_7H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1486. — B. Durch Nitrieren von 3-Oxy-2-methoxy-toluol in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) in der Kälte (CAIN, SIMONSEN, Soc. 105, 160; vgl. a. M., O., B. 49, 1494). — Schwefelgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 61° (C., S.).

4.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-toluol  $C_7H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1486. — B. Aus dem Kaliumsalz des 4.6-Dinitro-3-oxy-2-methoxy-toluols und Dimethylsulfat im Einschmelzrohr bei 140—150° (CAIN, SIMONSEN, Soc. 105, 161). — Tafeln (aus Alkohol). F: 76—77° (C., S.). — Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium 6-Nitro-2.3-dimethoxy-4-amino-toluol (C., S.). Gibt beim kurzen Kochen mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) 4.5.6-Trinitro-2.3-dimethoxy-toluol (M., O., B. 49, 1495).

5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-toluol  $C_7H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Erwärmen von 5-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol mit Salpetersäure (D: 1,52) (MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1493). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105—106°. — Bei Reduktion mit Schwefelammonium in Alkohol entsteht 6-Nitro-2.3-dimethoxy-5-amino-toluol.

4.5.6-Trinitro-2.3-dimethoxy-toluol  $C_7H_8O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4.5-Dinitro-2.3-dimethoxy-toluol oder aus 4.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-toluol bei kurzem Aufkochen mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) (MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1495). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132°.

2. 2.4-Dioxy-toluol, 4-Methyl-resorcin, Kresorcin  $C_7H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$  (S. 872). B. Entsteht anscheinend durch Reduktion von Resorcyraldehyd mit amalgamiertem Zink u. Salzsäure (CLEMMENSEN, B. 47, 62). — Liefert beim Kochen mit Natriumamalgam in siedender  $NaHCO_3$ -Lösung im  $CO_2$ -Strom 1-Methyl-cyclohexandion-(2.4) (GILLING, Soc. 103, 2033).

Dimethyläther, 2.4-Dimethoxy-toluol  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 872). B. Durch Erhitzen von Kresorcin mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (BAMBERGER, A. 390, 172). Entsteht in sehr geringer Menge neben anderen Produkten bei längerer Einw. von Methanol und konz. Schwefelsäure auf Toluchinol (B., A. 390, 167, 172). — Fast farbloses, angenehm ätherisch riechendes Öl. Ist flüchtig mit Wasserdampf.

Diäthyläther, 2.4-Diäthoxy-toluol  $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Entsteht in sehr geringer Menge neben anderen Produkten bei längerer Einw. von Alkohol und konz. Schwefelsäure auf Toluchinol (BAMBERGER, A. 390, 177).

3.5.6-Tribrom-2.4-dioxy-toluol, Tribromkresorcin  $C_7H_5O_3Br_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(OH)_2$ . B. Man diazotiert 3.5.6-Tribrom-2-oxy-4-amino-toluol in konz. Schwefelsäure und gießt die Diazoverbindung in siedende verd. Schwefelsäure ein (BLANKSMA, C. 1914 I, 971). — F: 227°. Sublimiert bei 150°. Unlöslich in Petroläther, löslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Bis-(5-oxy-2-methyl-phenyl)-sulfid, 5.5'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenylsulfid  $C_{14}H_{14}O_2S = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$  (S. 873). Die von TRUHLAR (B. 20, 676) beschriebene Verbindung ist als 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfid (S. 434) erkannt worden (BOGERT, MANDELBAUM, Am. Soc. 45, 3045).

3. 2.5-Dioxy-toluol, 2-Methyl-hydrochinon, Toluhydrochinon  $C_7H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$  (S. 874). B. Bei der elektrolytischen Oxydation von o-Kresol in verd. Schwefelsäure an Bleidioxyanoden (FICHTER, STÖCKER, B. 47, 2017; vgl. a. F., ACKERMANN, Helv. 3, 595). Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf o-Kresol in Essigsäure bei 60° oder auf m-Kresol in Essigsäure bei Zimmertemperatur (HENDERSON, BOYD, Soc. 97, 1667). Durch Erhitzen von 5-Brom-2-oxy-toluol in einem Kupferkessel mit Bariumhydroxyd und Wasser auf 165—190° (BAYER & Co., D. R. P. 249939; C. 1912 II, 655; *Frdl.* 10, 1330). —  $K_{p11}$ : 163° (B. & Co.). — Gibt beim Erhitzen mit  $KHCO_3$  und Glycerin auf 180° 2.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure (SCHMID, M. 32, 437). Die Lösung in Ammoniak färbt sich an der Luft rot und fluoresciert orange (MÖRNER, H. 69, 349).

2-Monomethyläther, 5-Oxy-2-methoxy-toluol  $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Man diazotiert 2-Methoxy-5-amino-toluol und erhitzt die Diazoverbindung mit verd. Schwefelsäure (BAMBERGER, A. 390, 175). — Nadeln (aus Benzol + Gasolin). F: 46—46,5° (korr.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Gasolin und kaltem Wasser; die Lösung in

Natronlauge ist farblos. — Mit einer geringen Menge  $\text{FeCl}_3$  entsteht eine rasch verschwindende grünblaue Färbung; gleichzeitig tritt Geruch nach Chinon auf.

**5-Monomethyläther, 2-Oxy-5-methoxy-toluol**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (S. 874). Ist identisch mit dem von NIETZKI (A. 215, 165) beschriebenen Monomethyläther (BAMBERGER, A. 390, 174 Anm. 2). — B. Man diazotiert 5-Methoxy-2-amino-toluol und zersetzt die Diazo-Lösung durch heißes Wasser (BAMBERGER, A. 390, 174). Entsteht als Hauptprodukt bei längerer Einw. von Methanol und konz. Schwefelsäure auf Toluchinol (B., A. 390, 167, 173). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 70,5—71,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, sehr leicht in kaltem Äther, Alkohol und Chloroform; leicht löslich in Alkalien. — Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  in Wasser eine vorübergehende grünblaue Färbung; die Lösung riecht nach Chinon.

**5-Monoäthyläther, 2-Oxy-5-äthoxy-toluol**  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  und Natriumäthylat oder von Alkohol und konz. Schwefelsäure auf Toluhydrochinon (BAMBERGER, A. 390, 178). Entsteht bei längerer Einw. von Alkohol und konz. Schwefelsäure auf Toluchinol als Hauptprodukt (B.). — Prismen oder Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 55—55,5°. Leicht mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in siedendem Ligroin und den übrigen Lösungsmitteln; die Lösung in Natronlauge ist farblos. — Bei Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  zur wäßr. Lösung tritt Chinongeruch auf.

**Diäthyläther, 2,6-Diäthoxy-toluol**  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 874). B. Durch Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  und Natriumäthylat oder Alkohol und konz. Schwefelsäure auf Toluhydrochinon (BAMBERGER, A. 390, 178). — Nadeln (aus kaltem Gasolin). F: 24—25°. Die Schmelzpunktsangabe von NOELTING, WERNER (B. 23, 3246), F: 8—9°, ist zu streichen (NOELTING, s. B., A. 390, 179 Anm. 1).

**Toluhydrochinon-monoacetat**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Toluhydrochinon und Acetanhydrid bei 0° (SCHMID, M. 32, 437). — Nadeln (aus Petroläther). F: 92°.

**Toluhydrochinon-diacetat**  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Krystalle (aus Wasser). F: 49° (SCHMID, M. 32, 437). — Gibt bei Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{MgSO}_4$ -Lösung bei 85° und nachfolgender Verseifung mit Salzsäure Hydrochinoncarbonsäure.

**6-Chlor-2,5-dioxy-toluol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OH})_2$ . B. Durch Reduktion von 3-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4) mit gesättigter wäßriger  $\text{SO}_2$ -Lösung (RAIFORD, Am. 46, 450). — Blättchen (aus Wasser). F: 173°. Löslich in Alkohol, weniger in Chloroform, Ligroin und Benzol. Löslich in Natronlauge mit grüner Farbe, die rasch in Dunkelrot umschlägt.

**3,6-Dichlor-2,5-dioxy-toluol**  $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$ . B. Durch Reduktion von 3,6-Dichlor-2-methyl-benzochinon-(1.4) in Alkohol mit  $\text{SO}_2$  (KEHRMANN, B. 48, 2032). — Nadeln. F: 85°.

**Diacetat**  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 110,5° (KEHRMANN, B. 48, 2032).

**4,6-Dichlor-2,5-dioxy-toluol**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_2$ . Ist identisch mit der im Hptw. (S. 875) als x,x-Dichlor-2,5-dioxy-1-methyl-benzol beschriebenen Verbindung von SOUTHWORTH (A. 168, 271) und CLAUS, SCHWEITZER (B. 19, 931). — B. Durch Reduktion von 3,5-Dichlor-2-methyl-benzochinon-(1.4) mit gesättigter wäßr.  $\text{SO}_2$ -Lösung (RAIFORD, Am. 46, 426). — Nadeln (aus gesättigter wäßr.  $\text{SO}_2$ -Lösung). F: 171° (R.).

**3,4,6,1,1'-Pentachlor-2,5-dioxy-toluol (P), 3,4,6-Trichlor-2,5-dioxy-benzalchlorid (P)**  $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_5 = \text{CHCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OH})_2$  (?). B. Entsteht neben anderen Produkten bei der Elektrolyse einer Lösung von Toluol in einem Gemisch von Salzsäure und Essigsäure im Dunkeln (FICHTER, GLANTZSTEIN, B. 49, 2481, 2485). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 190°. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter  $\text{HCl}$ -Entwicklung. Wird anscheinend von Alkali teilweise zersetzt.

**6-Chlor-4-brom-2,5-dioxy-toluol**  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{ClBr} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{ClBr}(\text{OH})_2$ . B. Entsteht bei Reduktion von 3-Chlor-5-brom-2-methyl-benzochinon-(1.4) mit gesättigter wäßriger  $\text{SO}_2$ -Lösung (RAIFORD, Am. Soc. 36, 679). — Krystalle (aus gesättigter wäßriger  $\text{SO}_2$ -Lösung oder aus Ligroin). F: 163°. — Die grüne Lösung in Natronlauge färbt sich allmählich braun.

**3,6-Dichlor-4-brom-2,5-dioxy-toluol**  $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_2\text{Br}(\text{OH})_2$ . B. Man reduziert 3,4-Dibrom-5-nitro-2-oxy-toluol mit Zinnchlorür, chloriert das Produkt in einer Lösung von Eisessig und konz. Salzsäure mit Chlor und reduziert das Chlorierungsprodukt mit Zinnchlorür (JANNEY, A. 398, 369). — Prismen oder Nadeln (aus salzsäurehaltiger Essigsäure). F: 200—201°. Ziemlich löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig und Benzol.

**Diacetat**  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_2\text{Br}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Nadeln (aus Eisessig). F: 226° bis 227° (JANNEY, A. 398, 370).

**Bis-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-sulfon, 4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfon**, „ $\alpha$ -m-Oxytolylsulfon“  $C_{16}H_{14}O_4S = [CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_1SO_2]_2$ . *B.* Entsteht neben kleineren Mengen eines Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfons vom Schmelzpunkt 196—197° („ $\beta$ -m-Oxytolylsulfon“; s. S. 438) und anderen Produkten aus m-Kresol und der halben Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure (ca. 30%  $SO_3$ ) bei 140° (ZEHENTER, *M.* 40, 380). — Kristallpulver (aus verd. Methanol) mit  $\frac{1}{2} H_2O$ . *F.*: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,4) 2,4,6-Trinitro-m-kresol. Bei Einw. von Brom in Äther entsteht x.x.x.x-Tetrabrom-4,4'-dioxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfon.

**Bis-[4-acetoxy-2-methyl-phenyl]-sulfon**  $C_{18}H_{16}O_6S = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_1SO_2]_2$ . Prismen (aus Alkohol). *F.*: 142° (ZEHENTER, *M.* 40, 381). Löslich in heißem Benzol und Eisessig.

**Bis-[x.x-dibrom-4-oxy-2-methyl-phenyl]-sulfon, x.x.x.x-Tetrabrom-4,4'-dioxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfon**  $C_{14}H_{10}O_4Br_4S = [CH_3 \cdot C_6HBr_2(OH)_1SO_2]_2$ . *B.* Aus 4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfon und Brom in Äther (ZEHENTER, *M.* 40, 380). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 225°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser.

**3-Brom-2-oxy-5-mercapto-toluol, 5-Brom-4-oxy-3-methyl-thiophenol**  $C_7H_7OBrS = CH_3 \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot SH$ . *B.* Man reduziert 3-Brom-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-chlorid mit Zinkstaub in warmer alkoh. Salzsäure (ZINCKE, BRUNNE, *B.* 44, 188). — Schwach riechende Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 51—52°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol; löslich in Alkali. — Bei Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Diacetat; bei Einw. von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entsteht das Diacetat des 5,5'-Dibrom-4,4'-dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyl-disulfids.

**Methyl-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfid, 3-Brom-2-oxy-5-methyl-mercapto-toluol**  $C_8H_9OBrS = CH_3 \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-Brom-2-oxy-5-mercapto-toluol,  $CH_3I$  und Natriummethylat in Methanol unter Kühlung (ZINCKE, BRUNNE, *B.* 44, 190). — Fast farbloses Öl.  $Kp_{20-21}$ : 167—169°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in starkem Alkali. — Einw. von Wasser: Z., Br. Wird durch verd. Alkali zersetzt. Bei Einw. von Salpetersäure entsteht 3,5-Dinitro-2-oxy-toluol. Durch Einw. von  $NaNO_2$  in Eisessig erhält man 3-Nitro-2-oxy-5-methylmercapto-toluol. Bei Einw. von Brom in Eisessig entsteht das Dibromid des 3,6-Dibrom-2-oxy-5-methylmercapto-toluols, und zwar entsteht in Eisessig unter Kühlung die orangerote, in Chloroform bei Zimmertemperatur die braunviolette Modifikation.

**Methyl-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd, 3-Brom-2-oxy-5-methylsulfoxyd-toluol**  $C_8H_9O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot SO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Brom-2-oxy-5-methylmercapto-toluol durch Oxydation mit etwas mehr als der berechneten Menge Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (ZINCKE, BRUNNE, *B.* 44, 192). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 121°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Benzin; löslich in Alkali.

**Methyl-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfon, 3-Brom-2-oxy-5-methylsulfon-toluol**  $C_8H_9O_3BrS = CH_3 \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Brom-2-oxy-5-methylmercapto-toluol durch Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ZINCKE, BRUNNE, *B.* 44, 193). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). *F.*: 168°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol und heißem Eisessig; löslich in Alkali.

**Dimethyl-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoniumhydroxyd**  $C_8H_{11}O_3BrS = CH_3 \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus 3-Brom-2-oxy-5-methylmercapto-toluol und  $CH_3I$  in siedender überschüssiger methylalkoholisch-wässriger Natronlauge (ZINCKE, BRUNNE, *B.* 44, 195). — Das Jodid gibt bei Einw. von siedender Salpetersäure (D: 1,15) „Anhydro-dimethyl-[5-nitro-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoniumhydroxyd“ (s. S. 431). Bei Einw. von  $Ag_2O$  auf das Jodid in Wasser entsteht „Anhydro-dimethyl-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoniumhydroxyd“ (s. u.). —  $C_8H_{11}O_3BrS \cdot Cl$ . Nadeln. *F.*: 151° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. —  $C_8H_{11}O_3BrS \cdot I$ . Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 114° unter Zerfall in  $CH_3I$  und 3-Brom-2-oxy-5-methylmercapto-toluol. Leicht löslich in heißem Alkohol. —  $2C_8H_{11}O_3BrS \cdot Cl + PtCl_4$ . Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser).

„Anhydro-dimethyl-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoniumhydroxyd“  $C_8H_{11}O_3BrS$ . *B.* Aus Dimethyl-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoniumjodid und feuchtem Silberoxyd (ZINCKE, BRUNNE, *B.* 44, 196). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). Färbt sich gegen 170° dunkel; schmilzt bei 185—187°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkali. — Gibt mit Salzsäure bezw. Jodwasserstoffsäure das Sulfoniumchlorid bezw. -jodid zurück.

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. auch nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] ZEHENTER, BOHUNEK, NOWOTNY, *J. pr.* [2] 121, 223.

„Anhydro-dimethyl-[5-nitro-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoniumhydroxyd“  $C_8H_{11}O_3NS$ . *B.* Aus Dimethyl-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoniumjodid bei kurzem Aufkochen mit Salpetersäure (D: 1,15) (ZINCKE, BRUNE, *B.* 44, 196). — Gelbe, bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). F: 245—246°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Alkalien. — Beim Kochen mit verd. Alkali oder verd. Mineralsäuren entsteht 3-Nitro-2-oxy-5-methylmercapto-toluol. —  $C_8H_{11}O_3NS + HCl$ . Schwach gelbe Platten. F: 99—100° (Zers.). —  $C_8H_{11}O_3NS + HNO_3$ . Gelbe Säulen. F: 150—151° (Zers.). —  $2C_8H_{11}O_3NS + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure).

3-Brom-2-acetoxy-5-methylmercapto-toluol  $C_{10}H_{11}O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4Br(S \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Tafeln (aus Methanol). F: 53° (ZINCKE, BRUNE, *B.* 44, 190).

3-Brom-2-acetoxy-5-acetylmercapto-toluol  $C_{11}H_{11}O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4Br(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . Tafeln (aus Benzin). F: 111—112° (ZINCKE, BRUNE, *B.* 44, 189).

Bis-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-disulfid, 5,5'-Dibrom-4,4'-dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyldisulfid  $C_{14}H_{13}O_2Br_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot S]_2$ . *B.* Aus 3-Brom-2-oxy-5-mercapto-toluol in Eisessig und überschüssiger konzentrierter  $FeCl_3$ -Lösung auf dem Wasserbad (ZINCKE, BRUNE, *B.* 44, 189). — Gelbliche Tafeln (aus Benzin). F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich löslich in Eisessig; leicht löslich in Alkali.

Diacetat  $C_{18}H_{16}O_4Br_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4Br(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S]_2$ . *B.* Bei Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 3-Brom-2-oxy-5-mercapto-toluol oder auf Bis-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-disulfid (ZINCKE, BRUNE, *B.* 44, 189). — Fast farblose Tafeln (aus Benzin). F: 101—102°.

Methyl-[2,5-dibrom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfid, 3,6-Dibrom-2-oxy-5-methylmercapto-toluol  $C_8H_5OBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2(OH) \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von  $NaHSO_3$  auf das Dibromid des 3,6-Dibrom-2-oxy-5-methylmercapto-toluols in Äther (ZINCKE, BRUNE, *B.* 44, 194). — Krystallisiert aus Benzin in Nadeln, die sich beim Aufbewahren in der Mutterlauge in Tafeln umwandeln. F: 111—112°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und Äther; löslich in Alkali. — Ist gegen Wasser beständig.

Methyl-[2,5-dibrom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd, 3,6-Dibrom-2-oxy-5-methylsulfoxyd-toluol  $C_8H_5O_2Br_2S = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2(OH) \cdot SO \cdot CH_3$ . *B.* Man behandelt 3-Brom-2-oxy-5-methylmercapto-toluol mit Brom in Eisessig unter Kühlung oder in Chloroform bei Zimmertemperatur, löst das hierbei entstandene Dibromid des 3,6-Dibrom-2-oxy-5-methylmercapto-toluols (s. u.) in Eisessig und versetzt diese Lösung mit heißem Wasser (ZINCKE, BRUNE, *B.* 44, 194). — Nadeln (aus Benzol). F: 168°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, löslich in Benzin; löslich in Alkali. — Dibromid des 3,6-Dibrom-2-oxy-5-methylmercapto-toluols  $C_8H_5OBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2(OH) \cdot SBr_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von Brom auf 3-Brom-2-oxy-5-methylmercapto-toluol in Eisessig unter Kühlung entsteht die orangefarbene, beim Arbeiten in Chloroform bei Zimmertemperatur entsteht die braunviolette Modifikation (ZINCKE, BRUNE, *B.* 44, 193). Orangefarbene Tafeln (aus Eisessig); braunviolette Nadeln (aus Chloroform). Die orangefarbene Form geht in die braunviolette über, wenn man sie in Chloroform unter Zusatz von wenig Brom löst, mit der braunvioletten Form impft und abdunsten läßt. Die braunviolette Form geht in die orangefarbene bei längerer Berührung mit dieser über.

Methyl-[2,5-dibrom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfon, 3,6-Dibrom-2-oxy-5-methylsulfon-toluol  $C_8H_5O_3Br_2S = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2(OH) \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3,6-Dibrom-2-oxy-5-methylmercapto-toluol und Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (ZINCKE, BRUNE, *B.* 44, 194). — Krystallisiert aus Eisessig in Nadeln, die bisweilen in Tafeln übergehen. F: 169°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in Alkali.

Methyl-[5-nitro-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfid, 3-Nitro-2-oxy-5-methylmercapto-toluol  $C_8H_9O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2)(OH) \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Brom-2-oxy-5-methylmercapto-toluol und  $NaNO_2$  in Essigsäure (ZINCKE, BRUNE, *B.* 44, 192). Aus „Anhydro-dimethyl-[5-nitro-4-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoniumhydroxyd“ (s. o.) beim Kochen mit verd. Alkali oder verd. Mineralsäuren (Z. Br., *B.* 44, 197). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 78—79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt mit Salpetersäure 3,5-Dinitro-2-oxy-toluol. — Die tief orangefarbene gefärbten Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

Acetat  $C_{10}H_{11}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2)(S \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 70° (ZINCKE, BRUNE, *B.* 44, 192).

4. 3,4-Dioxy-toluol, 4-Methyl-brenzcatechin, Homobrenzcatechin  $C_7H_6O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$  (*S.* 878). *B.* Bei der Oxydation von p-Kresol mit Wasserstoff-

peroxyd in essigsaurer Lösung bei 60° (HENDERSON, BOYD, *Soc.* 97, 1668). Bildet sich anscheinend bei der elektrolytischen Oxydation von p-Kresol in verdünnt-schwefelsaurer Lösung an Bleianoden (FICHTER, ACKERMANN, *Helv.* 2, 597). Aus 3-Chlor-4-oxy-toluol durch Erhitzen mit Bariumhydroxyd und Wasser im Kupferkessel auf 170—205° (BAYER & Co., D. R. P. 249939; C. 1912 II, 655; *Frdl.* 10, 1330). Bei der elektrolytischen Reduktion von Protocatechualdehyd in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Cadmiumkathoden (SCHEFFS, B. 46, 2570). Homobrenzcatechin findet sich in dem durch trockne Destillation des Holzteiles von Urukuri-Nüssen (*Attalea excelsa*) gewonnenen Teerwasser (FRANK, GNÄDINGER, C. 1911 I, 401) und in einer entmethylierten Fraktion des Torfkoks-Teers (BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, Z. ang. Ch. 27, 72). — Homobrenzcatechin gibt beim Schütteln mit  $Ag_2O$  und  $Na_2SO_4$  in Äther 4-Methyl-benzochinon-(1.2) (WILLSTÄTTER, MÜLLER, B. 44, 2175); die gleiche Verbindung entsteht beim Schütteln des Bleisalzes mit Jod in Chloroform oder Äther (Mc PHERSON, BOARD, *Am. Soc.* 33, 1529). Gibt mit  $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$  Mol Dimethylsulfat und verd. Natronlauge bei ca. 50° Kreosol und geringe Mengen 3.4-Dimethoxy-toluol (FAHLBERG, LIST & Co., D. R. P. 258105; C. 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 891). — Farbenreaktion mit  $FeCl_3$ : W., M., B. 44, 2177; MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1495; vgl. a. MAJIMA, B. 48, 1595.

**4-Oxy-3-methoxy-toluol**, Kreosol  $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 878). B. Man behandelt Homobrenzcatechin mit  $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$  Mol Dimethylsulfat in alkal. Lösung bei 50—60° (FAHLBERG, LIST & Co., D. R. P. 258105; C. 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 891). Entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von Vanillin in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Cadmiumkathoden (SCHEFFS, B. 46, 2571). Aus dem Hydrazon bzw. Semicarbazon des Vanillins beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 150° bzw. 160° (WOLFF, A. 394, 100). Über das Vorkommen im Torfkoks-Teer vgl. BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, Z. ang. Ch. 27, 72. — Absorptionsspektrum in Lösung: DOBBIE, FOX, *Soc.* 105, 1640. — Kreosol gibt bei längerer Einw. von Bromdampf ein x-Brom-4-oxy-3-methoxy-toluol (s. S. 433) (KRAUSS, CREDE, *Am. Soc.* 39, 1433). Einw. von Quecksilberacetat in verd. Methanol: BAYER & Co., D. R. P. 250746; C. 1912 II, 1245; *Frdl.* 11, 1104. — Verbindung von Kreosol mit Pikrinsäure  $C_8H_{10}O_2 + C_6H_3O_7N_3$ : F: 111—111,5° (SCH.).

**3.4-Dimethoxy-toluol**, Homobrenzcatechindimethyläther, Homoveratrol  $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$  (S. 879). B. Aus Kreosol und Dimethylsulfat in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge unter Kühlung (LUFF, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 97, 1134). — F: 24° (L., P., R.). — Gibt beim Nitrieren 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol (COUSIN, A. ch. [7] 13, 545; MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1496). Kondensiert sich mit Acetylchlorid in Gegenwart von  $AlCl_3$  zu 4.5-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon (HARDING, WEIZMANN, *Soc.* 97, 1127).

**6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyläther (?)**  $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot O \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_3$  (?). B. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von p-Kresol in verdünnt-schwefelsaurer Lösung an Bleianoden (FICHTER, ACKERMANN, *Helv.* 2, 598). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 196°. — Liefert mit Acetanhydrid und Natriumacetat ein Diacetylderivat (s. u.).

**3-Methoxy-4-chloracetoxyl-toluol**, Kreosolchloracetat  $C_9H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$  (S. 880). B. Beim Erhitzen von Kreosol mit Chloracetylchlorid auf 135° (v. KRANNICHFELDT, B. 46, 4019). —  $Kp_{14}$ : 161—162°. — Beim Erhitzen mit  $AlCl_3$  auf 100° entsteht  $\omega$ -Chlor-4.5-dioxy-2-methyl-acetophenon. Wird durch Anilin in äther. Lösung unter Bildung von Chloracetanilid verseift.

**6.6'-Diacetoxy-3.3'-dimethyl-diphenyläther (?)**  $C_{18}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (?). B. S. o. bei 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyläther (?) (FICHTER, ACKERMANN, *Helv.* 2, 598). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**1'-Chlor-3.4-dimethoxy-toluol**, **3.4-Dimethoxy-benzylchlorid**, **Veratrylchlorid**  $C_9H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$  (S. 880). F: 48° (TIFFENEAU, Bl. [4] 9, 930). Leicht löslich in Benzol,  $CCl_4$  und Äther.

**1'-Chlor-3-methoxy-4-äthoxy-toluol**, **3-Methoxy-4-äthoxy-benzylchlorid**  $C_{10}H_{13}O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Man sättigt eine Lösung von 3-Methoxy-4-äthoxy-benzylalkohol in Benzol mit HCl bei 0° (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 20, 680). — Nadeln (aus Äther). F: 42—42,5° (korr.).  $Kp_{0,5-0,7}$ : 127°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**2.5.6-Trichlor-3.4-dimethoxy-toluol**  $C_8H_5O_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6Cl_3(O \cdot CH_3)_2$ . F: 66° (ZINCKE, A. 417, 216 Anm. 1).

**5-Brom-3.4-dioxy-toluol**  $C_8H_7O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4Br(OH)_2$ . B. Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-toluol durch Erhitzen mit Bariumhydroxyd und Wasser im Kupferkessel auf 175° (BAYER & Co., D. R. P. 249939; C. 1912 II, 655; *Frdl.* 10, 1330). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 80°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt mit wenig  $FeCl_3$

Blaufärbung, mit mehr  $\text{FeCl}_3$  Grünfärbung; Zusatz von Soda bewirkt in geringen Mengen Blaufärbung, in größerer Menge Rotfärbung.

**6-Brom-3,4-dimethoxy-toluol**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus Homoveratrol und 1 Mol Brom in Eisessig (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 919; HEAP, JONES, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2021). — Krystalle. *F:* 31°. *Kp:* 267°. — Durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lösung entsteht 6-Brom-veratumsäure (J., R.). Gibt mit Salpetersäure (*D:* 1,42) in Essigsäureanhydrid unter Kühlung 6-Nitro-3,4-dimethoxy-toluol (H., J., R.).

**x-Brom-4-oxy-3-methoxy-toluol**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Bei längerer Einw. von Brom-Dampf auf Kreosol (KRAUSS, CREDE, *Am. Soc.* 39, 1433). — Krystalle (aus Eisessig). *F:* 77°.

**1<sup>1</sup>-Chlor-5-brom-3,4-dimethoxy-toluol**, **5-Brom-3,4-dimethoxy-benzylchlorid**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{ClBr} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . *B.* Man sättigt eine Lösung von 5-Brom-3,4-dimethoxy-benzylalkohol in Benzol mit  $\text{HCl}$  unter Kühlung (PSCHORR, *A.* 391, 35). — Prismen (aus Äther). *F:* 56–59°.

**6-Nitro-3,4-dioxy-toluol**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OH})_2$  (*S.* 881). *B.* Neben 6-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol beim Erhitzen von 6-Nitro-3,4-dimethoxy-toluol mit Eisessig und konz. Bromwasserstoffsäure (CARDWELL, ROBINSON, *Soc.* 107, 258). — Krystalle (aus Wasser). *F:* 180–182° (Zers.). — Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine grüne Färbung.

**6-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 6-Nitro-3,4-dimethoxy-toluol beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Bromwasserstoffsäure (CARDWELL, ROBINSON, *Soc.* 107, 258). — Hellgelbe Prismen (aus verd. Methanol). *F:* 138° bis 140°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. Die Lösung in Alkalihydroxyden ist rot. — Kaliumsalz. Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

**6-Nitro-3,4-dimethoxy-toluol**, **Nitrohomoveratrol**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$  (*S.* 881). *B.* Aus 6-Brom-3,4-dimethoxy-toluol durch Behandeln mit Salpetersäure (*D:* 1,42) in Acetanhydrid in der Kälte (HEAP, JONES, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2022). Aus 4,5-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon bei Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig oder beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure (HARDING, WEIZMANN, *Soc.* 97, 1131). — Beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure und Eisessig erhält man 6-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol und 6-Nitro-3,4-dioxy-toluol (CARDWELL, ROBINSON, *Soc.* 107, 258).

**6-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-toluol**  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 3-Methoxy-4-acetoxy-toluol und Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung (CARDWELL, ROBINSON, *Soc.* 107, 259). Aus dem Kaliumsalz des 6-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluols und Acetanhydrid (C., R.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F:* 138–139°.

**1<sup>1</sup>-Chlor-2-nitro-3,4-dimethoxy-toluol**, **2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylchlorid**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{NCl} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylalkohol beim Behandeln mit  $\text{PCl}_5$  in Benzol bei 0° (KAY, PICTET, *Soc.* 108, 953) oder beim Kochen mit konz. Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 679). — Gelbe, wachsartige Blättchen (aus Aceton). *F:* 58–59°.

**5,6-Dinitro-3,4-dimethoxy-toluol**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus 6-Nitro-4-oxy-3-methoxy-toluol durch Einw. von Salpeterschwefelsäure und nachfolgende Behandlung des Reaktionsproduktes mit Dimethylsulfat und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in siedendem Xylol (ROBINSON, *Soc.* 109, 1090). — Nadeln (aus verd. Methanol). *F:* 120°.

**2,5,6-Trinitro-3-oxy-4-methoxy-toluol**  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6(\text{NO}_2)_3(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Entsteht neben 2,5-Dinitro-4-methoxy-toluol aus 5-Jod-2-nitro-4-methoxy-toluol bei Einw. von rauchender Salpetersäure (ROBINSON, *Soc.* 109, 1089). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). *F:* 115°.

**2,5,6-Trinitro-3,4-dimethoxy-toluol**  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6(\text{NO}_2)_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus 2,5,6-Trinitro-3-oxy-4-methoxy-toluol beim Erhitzen mit Dimethylsulfat und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Xylol (ROBINSON, *Soc.* 109, 1090). — Nadeln (aus verd. Methanol). *F:* 73–74°.

**4-Oxy-3-mercapto-toluol**, **6-Oxy-3-methyl-thiophenol**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{OS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{SH}$ . *B.* Man verseift 4-Oxy-3-mercapto-toluol-carbonat (Syst. No. 2742) mit siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ZINCKE, ARNOLD, *B.* 50, 120). — Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. *Kp*<sub>15</sub>: 110–112°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bei Einw. von Brom in Chloroform entsteht Bis-[2,5-dibrom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-disulfid. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählich in Blaugrün übergeht.

**Methyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfid**, **4-Oxy-3-methylmercapto-toluol**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{OS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Man löst 4-Oxy-3-mercapto-toluol in 5%iger methyl-alkoholischer Natriummethylat-Lösung, setzt unter Kühlung  $\text{CH}_3\text{I}$  zu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad (ZINCKE, ARNOLD, *B.* 50, 121). — Farbloses Öl. *Kp*<sub>15</sub>: 118–120°.



Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Alkali. — Bildet mit Brom in Chloroform das Dibromid des 2.5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluols.

**Methyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-sulfid, 4-Methoxy-3-methylmercapto-toluol**  $C_9H_{10}OS = CH_3 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_3$  (*S. 881*). *B.* Aus 4-Oxy-3-mercapto-toluol in verd. Alkali und Dimethylsulfat in geringem Überschuß (ZINCKE, ARNOLD, *B. 50*, 121). —  $Kp_{760}$ : 145—150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Bildet mit Brom in Chloroform das Dibromid des 5-Brom-4-methoxy-3-methylmercapto-toluols.

**Methyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-sulfon, 4-Methoxy-3-methylsulfon-toluol**  $C_9H_{10}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man erwärmt 4-Methoxy-3-methylmercapto-toluol in Eisessig mit überschüssigem 30%igem Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad (ZINCKE, ARNOLD, *B. 50*, 122). Aus 4-Oxy-toluol-sulfinsäure-(3) und Dimethylsulfat (*Z., A., B. 50*, 126). — Nadeln (aus Benzol-Benzin oder verd. Alkohol). *F.*: 88°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin und heißem Wasser.

**[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-benzyl-sulfid, 4-Oxy-3-benzylmercapto-toluol**  $C_{14}H_{14}OS = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht neben 4-Benzyl-3-benzylmercapto-toluol aus 4-Oxy-3-mercapto-toluol und Benzylchlorid in alkal. Lösung (ZINCKE, ARNOLD, *B. 50*, 123). —  $Kp_{21}$ : 190—192°. Leicht löslich. — Bei Einw. von Brom in Chloroform entsteht Bis-[2.5-dibrom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-disulfid.

**4-Benzyl-3-benzylmercapto-toluol**  $C_{21}H_{20}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht neben 4-Oxy-3-benzylmercapto-toluol aus 4-Oxy-3-mercapto-toluol und Benzylchlorid in alkal. Lösung (ZINCKE, ARNOLD, *B. 50*, 123). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 85°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und heißem Alkohol. — Bei Einw. von Brom in Chloroform entsteht Bis-[2.5-dibrom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-disulfid.

**[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-benzyl-sulfoxyd, 4-Oxy-3-benzylsulfoxyd-toluol**  $C_{14}H_{14}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Oxy-3-benzylmercapto-toluol und 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur (ZINCKE, ARNOLD, *B. 50*, 124). — Nadeln (aus Benzin). *F.*: 84°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzin; löslich in Alkali.

**4-Benzyl-3-benzylsulfoxyd-toluol**  $C_{21}H_{20}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Benzyl-3-benzylmercapto-toluol und 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig unter Kühlung (ZINCKE, ARNOLD, *B. 50*, 125). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzin). *F.*: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzin; unlöslich in Alkali.

**[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-benzyl-sulfon, 4-Oxy-3-benzylsulfon-toluol**  $C_{14}H_{14}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Oxy-3-benzylmercapto-toluol und 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (ZINCKE, ARNOLD, *B. 50*, 124). — Prismen (aus Eisessig). *F.*: 146°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und heißem Eisessig, weniger in Benzin. Löslich in Alkali.

**4-Benzyl-3-benzylsulfon-toluol**  $C_{21}H_{20}O_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erwärmt 4-Benzyl-3-benzylmercapto-toluol mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig kurze Zeit auf dem Wasserbad (ZINCKE, ARNOLD, *B. 50*, 125). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 138°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzin; unlöslich in Alkali.

**Bis-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfid, 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfid**  $C_{16}H_{16}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot S \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_3$ . Diese Formel kommt der von TRUHLAR, *B. 20*, 676 (*Hptw. Bd. VI, S. 873*), als Bis-[5-oxy-2-methyl-phenyl]-sulfid beschriebenen Verbindung zu (BOGER, MANDELBAUM, *Am. Soc. 45*, 3045). — *B.* Bis-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfid entsteht aus Bis-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd bei der Reduktion mit Zinkstaub in heißem Eisessig (GAZDAR, SMILES, *Soc. 97*, 2250). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). *F.*: 143°.

**Bis-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd, 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfoxyd**  $C_{16}H_{16}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot SO \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus p-Kresol und  $SOCl_2$  in  $CS_2$  bei Gegenwart von  $AlCl_3$  unter Kühlung (GAZDAR, SMILES, *Soc. 97*, 2249). Entsteht in geringer Ausbeute beim Sättigen eines Gemisches aus p-Kresol und  $AlCl_3$  mit  $SO_2$  (G., *Sm.*). — Prismen (aus Eisessig). *F.*: 185° (Zers.); löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (G., *Sm.*). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig unter Kühlung x.x-Dinitro-6.6'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfoxyd; bei weiterer Nitrierung entsteht ein Dinitro-p-kresol (G., *Sm.*). Bei kurzer Einw. von konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur entsteht 3.6-Dimethyl-phenoxthioniumhydroxyd (HILDIRIK, *Sm., Soc. 99*, 980); bei längerer Einw. entstehen 3.6-Dimethyl-phenoxthin und 3.6-Dimethyl-phenoxthinoxid (H., *Sm., Soc. 99*, 412).

**Bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd, 6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfoxyd**  $C_{16}H_{16}O_3S = [CH_3 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)]_2SO$  (*S. 881*). *B.* Aus 6.6'-Dioxy-

3,3'-dimethyl-diphenylsulfoxyd und Methyljodid in methylalkoholischer Alkalilauge (HILDRICH, SMILES, *Soc.* 99, 415).

4-Acetoxy-3-benzylmercapto-toluol  $C_{16}H_{18}O_2S = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(CH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Oxy-3-benzylmercapto-toluol und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, ARNOLD, *B.* 50, 124). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

4-Acetoxy-3-benzylsulfon-toluol  $C_{16}H_{18}O_4S = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(CH_2) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Oxy-3-benzylsulfon-toluol und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, ARNOLD, *B.* 50, 124). — Blättchen (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

4-[Carbäthoxy-oxy]-3-methylsulfon-toluol  $C_{11}H_{14}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht aus dem Silbersalz der 4-[Carbäthoxy-oxy]-toluol-sulfonsäure-(3) und Methyljodid (ZINCKE, ARNOLD, *B.* 50, 126). — Prismen (aus Methanol). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

Bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-disulfid, 6,6'-Dimethoxy-3,3'-dimethyl-diphenyldisulfid  $C_{16}H_{18}O_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot S-]_2$  (*S.* 882). B. Entsteht bei Reduktion von 6,6'-Dimethoxy-3,3'-dimethyl-diphenyldisulfoxyd mit Jodwasserstoff in Eisessig (HILDRICH, *Soc.* 99, 1100). — Tafeln (aus Äther). F: 73–74°.

Bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-disulfoxyd, 6,6'-Dimethoxy-3,3'-dimethyl-diphenyldisulfoxyd  $C_{16}H_{18}O_3S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot S(O)-]_2$ . B. Durch Erwärmen von 4-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(3) in verd. Schwefelsäure bei Gegenwart von wenig HI und  $SO_2$  (HILDRICH, *Soc.* 99, 1100). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 83–86°. — Gibt mit HI in Eisessig 6,6'-Dimethoxy-3,3'-dimethyl-diphenyldisulfid. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrün-schwarzer Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt die Verbindung  $C_{16}H_{18}O_3S_4$  (s. u.) aus.

Verbindung  $C_{16}H_{18}O_3S_4$ . B. Aus 6,6'-Dimethoxy-3,3'-dimethyl-diphenyldisulfoxyd bei Einw. von konz. Schwefelsäure (HILDRICH, *Soc.* 99, 1100). — Blättchen (aus Alkohol). Sinter bei 160° und schmilzt bei 184°.

Bis-[6-(carbäthoxy-oxy)-3-methyl-phenyl]-disulfid, 6,6'-Bis-[carbäthoxy-oxy]-3,3'-dimethyl-diphenyldisulfid  $C_{20}H_{22}O_6S_2 = [C_2H_5 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot S-]_2$ . B. Aus dem in geringer Menge bei der Reduktion des Chlorids der 4-[Carbäthoxy-oxy]-toluol-sulfonsäure-(3) entstehenden 4-[Carbäthoxy-oxy]-3-mercapto-toluol durch Oxydation an der Luft (ZINCKE, ARNOLD, *B.* 50, 120). — Krystalle (aus Benzin). F: 73°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin. — Geht bei der Reduktion mit Zinkstaub und HCl in alkoh. Lösung in 4-Oxy-3-mercapto-toluol-carbonat über.

5-Brom-4-oxy-3-mercapto-toluol, 5-Brom-6-oxy-3-methyl-thiophenol  $C_7H_7OBrS = CH_3 \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot SH$ . B. Man reduziert 5-Brom-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (ZINCKE, KEMPF, *B.* 44, 419). — Nadeln (aus Hexan). F: 32–33°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln und in Alkali.

Methyl-[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfid, 5-Brom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol  $C_7H_7OBrS = CH_3 \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Brom-4-oxy-3-mercapto-toluol und 1 Mol  $CH_3I$  in methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (ZINCKE, KEMPF, *B.* 44, 420). — Öl.  $Kp_{15-16}$ : 162–163°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und Alkali. — Gibt mit Brom in Chloroform das Dibromid des 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluols.

5-Brom-4-methoxy-3-methylmercapto-toluol  $C_8H_9OBrS = CH_3 \cdot C_6H_4Br(O \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus dem Dibromid des 5-Brom-4-methoxy-3-methylmercapto-toluols durch Schütteln mit verd.  $NaHSO_3$ -Lösung (ZINCKE, ARNOLD, *B.* 50, 122). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 63–64°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Alkali.

5-Brom-4-methoxy-3-methylsulfoxyd-toluol  $C_8H_9O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4Br(O \cdot CH_3) \cdot SO \cdot CH_3$ . Dibromid des 5-Brom-4-methoxy-3-methylmercapto-toluols  $C_8H_9O_2Br_2S = CH_3 \cdot C_6H_4Br(O \cdot CH_3) \cdot SBr \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Methoxy-3-methylmercapto-toluol und Brom in Chloroform unter Kühlung (ZINCKE, ARNOLD, *B.* 50, 122). — Rotbraune Nadeln, die sich an der Luft rasch zersetzen.

5-Brom-4-acetoxy-3-methylmercapto-toluol  $C_{10}H_{11}O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4Br(S \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Brom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, KEMPF, *B.* 44, 421). — Nadeln (aus Benzin). F: 51° bis 52°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Bis-[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-disulfid, 5,5'-Dibrom-6,6'-dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyldisulfid  $C_{14}H_{13}O_2Br_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot S-]_2$ . B. Durch Oxydation

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. S. 148 Anm. 1.

von 5-Brom-4-oxy-3-mercapto-toluol mit  $FeCl_3$  in Essigsäure (ZINCKE, KEMPF, B. 44, 420). — Gelbliche Nadeln (aus Hexan). F: 76—77°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in Alkali.

Methyl-[2,5-dibrom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfid, 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol  $C_8H_7OBr_2S = CH_3 \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 2,5,1<sup>1</sup>-Tribrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol bei Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure in Äther (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, A. 361, 38). Man schüttelt das Dibromid (s. u.) mit konz.  $NaHSO_3$ -Lösung und Äther (Z.; K., B. 44, 422). — Prismen (aus Benzin). F: 53—54°. Krystallisiert aus Eisessig in eisessighaltigen Prismen. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Alkali. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) in Essigsäure 2,5-Dibrom-3-nitro-4-oxy-toluol.

Methyl-[2,5-dibrom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd, 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylsulfoxyd-toluol  $C_8H_7O_2Br_2S = CH_3 \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Man schüttelt das Dibromid des 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluols mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser in äther. Lösung (ZINCKE, KEMPF, B. 44, 423). — Prismen (aus Eisessig oder Benzol). F: 188—190° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther. — Dibromid des 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluols  $C_8H_7OBr_2S = CH_3 \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot SBr_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Oxy-3-methylmercapto-toluol und Brom in Chloroform (ZINCKE, ARNOLD, B. 50, 121). Aus 5-Brom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol und Brom in Chloroform (Z., KEMPF, B. 44, 421). Schwarzeviolette, grünlänzende Nadeln oder fast schwarze, jodähnliche Prismen (aus bromhaltigem Chloroform oder Eisessig). Sintert bei 110°; F: 128—130° (Zers.) (Z., K.). Bei Einw. von Aceton oder von  $NaHSO_3$ -Lösung entsteht 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol (Z., K.). Gibt in äther. Lösung mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylsulfoxyd-toluol, mit der 20-fachen Menge Wasser 2,5,1<sup>1</sup>-Tribrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol als Hauptprodukt; letztere Verbindung entsteht auch beim Verreiben mit Kaliumacetat und Eisessig (Z., K.; Z., FROHNEBERG, K., A. 361, 36). Beim Kochen mit Eisessig erhält man 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol und 2,5,1<sup>1</sup>-Tribrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol (Z., K.; Z., FR., K.). Bei längerer Einw. größerer Mengen Brom in Chloroform entsteht 2,3,5-Tribrom-4-oxy-toluol (Z., K.).

Methyl-[2,5-dibrom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfon, 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylsulfon-toluol  $C_8H_7O_2Br_2S = CH_3 \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot SO_3 \cdot CH_3$ . B. Bei Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol in Eisessig auf dem Wasserbad (ZINCKE, KEMPF, B. 44, 423). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 160—161°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther; löslich in Alkali.

2,5-Dibrom-4-acetoxy-3-methylmercapto-toluol  $C_{10}H_{10}O_2Br_2S = CH_3 \cdot C_6HBr_2(S \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, KEMPF, B. 44, 423). — Prismen (aus Benzin). F: 88—89°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Bis-[2,5-dibrom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-disulfid, 2,5,2',5'-Tetrabrom-6,6'-di-oxy-3,3'-dimethyl-diphenyldisulfid  $C_{14}H_{10}O_2Br_4S_2 = [CH_3 \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot S]_2$ . B. Aus 4-Oxy-3-mercapto-toluol, seinem 8-Monobenzyläther oder seinem Dibenzyläther durch mehrtägige Einw. von Brom in Chloroform (ZINCKE, ARNOLD, B. 50, 123). — Gelbliche Krystalle (aus Chloroform). F: 174—175°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger in Alkohol, Benzin und Chloroform; löslich in Alkali.

Diacetat  $C_{16}H_{14}O_4Br_4S_2 = [CH_3 \cdot C_6HBr_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S]_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 163° (Z., A.).

2,5,1<sup>1</sup>-Tribrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol  $C_8H_7OBr_3S = CH_3Br \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus dem Dibromid des 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluols beim Verreiben mit Kaliumacetat und Eisessig (ZINCKE, KEMPF, B. 44, 424; Z., FROHNEBERG, K., A. 361, 36), beim Schütteln mit viel Wasser und Äther oder beim Kochen mit Eisessig (Z., K.; Z., FR., K.). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 130—131°. Leicht löslich in heißem Chloroform, Eisessig und Benzol, ziemlich in Äther, schwer in Benzin. — Bei Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure entsteht 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol. Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig unter Kühlung entsteht 2,5,1<sup>1</sup>-Tribrom-3-nitro-4-oxy-toluol. Durch längere Einw. von wäßr. Aceton entsteht 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-benzylalkohol. Beim Schütteln der äther. Lösung mit Natriumacetat-Lösung oder mit wasserfreiem Natriumacetat erhält man gleiche Mengen 2,5,2',5'-Tetrabrom-3,3'-bis-methylmercapto-stilbenchinon und 2,5,2',5'-Tetrabrom-4,4'-dioxy-3,3'-bis-methylmercapto-dibenzyl. Gibt mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure das Acetat (s. u.), beim Erhitzen mit Eisessig und wenig Natriumacetat 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-benzylacetat, beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 2,5-Dibrom-4-acetoxy-3-methylmercapto-benzylacetat. Einw. von Brom, Alkalien und Pyridin (Z., K.; Z., FR., K.).

Acetat  $C_{16}H_{14}O_5Br_4S = CH_3Br \cdot C_6HBr_2(S \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Methanol). F: 136° (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, A. 361, 38). Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Alkali.

**Bis-[x-nitro-6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfid**, **x,x-Dinitro-6,6'-dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylsulfid**  $C_{14}H_{12}O_6N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2)(OH) \cdot S \cdot C_6H_4(NO_2)(OH) \cdot CH_3$ . **B.** Entsteht aus Bis-[x-nitro-6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf 100° im Rohr (GAZDAR, SMILES, *Soc.* 97, 2254). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 194°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bildet ein tiefrotes Natriumsalz.

**Bis-[x-nitro-6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd**, **x,x-Dinitro-6,6'-dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylsulfoxyd**  $C_{14}H_{12}O_7N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2)(OH) \cdot SO \cdot C_6H_4(NO_2)(OH) \cdot CH_3$ . **B.** Aus Bis-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd und Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig (GAZDAR, SMILES, *Soc.* 97, 2250). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 214°. Löslich in heißem Eisessig, sehr wenig in Alkohol. — Natriumsalz. Scharlachrot. Leicht löslich in Wasser.

5. **3,5-Dioxy-toluol**, **5-Methyl-resorcin**, **Orcin**  $C_7H_6O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$  (*S.* 882). **V.** Über das Nicht-Vorkommen von freiem Orcin in Flechten vgl. HESSE, *J. pr.* [2] 83, 93. — **B.** Entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation von m-Kresol mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur (HENDERSON, BOYD, *Soc.* 97, 1668). — Zur Existenz zweier Modifikationen vgl. SCHAUM, SCHAEFLING, KLAUSING, *A.* 411, 193. Zerstäubungs-Elektrizität Orcin enthaltender Gemische: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] 51, 546. Orcin verhindert die Oxydation von Tyrosin durch Tyrosinase (GORTNER, *J. biol. Chem.* 10, 117). — Die Oxydation von Orcin zu Orcein in ammoniakalischer Lösung durch Luftsauerstoff wird durch Peroxydase (aus jungen Gerstenpflanzen) beschleunigt (WOLFF, *C. r.* 155, 619, 1031). Orcin gibt bei der Oxydation mit Luftsauerstoff in verd. Kalilauge die Verbindung  $C_{14}H_{12}O_5$  (s. unten) (HENRICH, SCHMIDT, ROSSTEUTSCHER, *B.* 48, 485). (Erwärmt man Orcin ... mit Natriumäthylat-Lösung und  $CH_3I$  ... so erhält man ... „Tetramethylorcin“ .... (HERZIG, WENZEL .... *M.* 24, 910); außerdem entsteht noch „Pentamethylorcin“ (*Syst.* No. 668) (H., W., *M.* 32, 470); bei Einw. von  $CH_3I$  auf Orcin in wäsr. Kalilauge entstehen fast ausschließlich „Tetramethylorcin“ und „Pentamethylorcin“ (H., ERTHAL, *M.* 32, 498). Beim Methylieren mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat und Kalilauge entsteht lediglich Orcindimethyläther (H., E., *M.* 32, 502). Kondensation mit Acetaldehyd: BAYER & Co., D. R. P. 282313; *C.* 1915 I, 584; *Frdl.* 12, 589. Bei Einw. von Acetylaceton auf Orcin in Gegenwart von konz. Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen die Chloride bzw. Sulfate des 7-Oxy-2,4,5-trimethyl-benzopyroxoniumhydroxyds und des 5-Oxy-2,4,7-trimethyl-benzopyroxoniumhydroxyds (COLLIE, WHITE, *Soc.* 107, 370). Orcin gibt mit Benzylacetessigesther in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 7-Oxy-4,5-dimethyl-3-benzylcumarin (JACOBSON, GHOSH, *Soc.* 107, 433; vgl. BAKER, ROBINSON, *Soc.* 127, 1981; *B.* *Soc.* 127, 2353). Bei der Kondensation mit Aceton- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure unter Zusatz von konz. Schwefelsäure entsteht 5-Oxy-7-methyl-cumarin-essigsäure-(4) (DEY, *Soc.* 107, 1637). — Der Harn von Kaninchen, die mit Orcin gefüttert werden, enthält Orcinglucuronsäure (*Syst.* No. 2617) (SERA, *H.* 88, 460).

Über die beim Erhitzen von Kohlenhydraten, Furfurol,  $\alpha$ -Methyl-furfurol und  $\alpha$ -Oxy-methyl-furfurol mit Orcin in mineralaurer Lösung auftretenden Färbungen und die Verwendung von Orcin zum Nachweis der genannten Substanzen vgl. *Hptw.*, *Bd.* I, S. 858; SCHAFFER, PHILIPPE, *Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg.* 1 [1910], 309; MIDDENDORF, *R.* 38, 66; A. W. VAN DER HAAR, Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glukosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren [Berlin 1920], S. 36, 44. Zum Nachweis von Orcin durch die Farbenreaktion mit Chloroform und Natronlauge vgl. FORMÁNEK, KNOP, *Fr.* 56, 289. Eine schwefelsaure Lösung von p-Dimethyl-amino-benzaldehyd wird durch Orcin rötlich gefärbt; die Färbung geht nach einiger Zeit in Rotviolett über (JOACHIMOWITZ, *Bio. Z.* 82, 324).

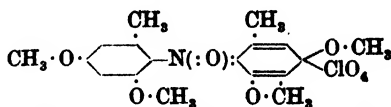
$2C_7H_6O_3 + HBr$ . Krystalle (GOMBERG, CONE, *A.* 376, 237).

**Verbindung**  $C_{14}H_{12}O_5$ . **B.** Bei der Einw. von Luftsauerstoff auf eine Lösung von Orcin in wäsr. Kalilauge (HENRICH, SCHMIDT, ROSSTEUTSCHER, *B.* 48, 485). — Rubinrote Krystalle mit 1 Mol Wasser (aus verd. Alkohol oder Eisessig). Schmilzt zwischen 178° und 181° (Zers.). Wird beim Erhitzen auf 145° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Äther, sehr wenig in Benzol, Ligroin und Chloroform; leicht löslich in Sodälösung. — Gibt bei der Reduktion mit schwefliger Säure ein Pentaoxyditolyl (*Syst.* No. 603), aus dem durch Oxydation die Verbindung  $C_{14}H_{12}O_5$  zurückgehalten werden kann.

**Triacetat** der Verbindung  $C_{14}H_{12}O_5$ ,  $C_{30}H_{18}O_8 = C_{14}H_9O_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . **B.** Beim Kochen der Verbindung  $C_{14}H_{12}O_5$  mit Essigsäureanhydrid (HENRICH, SCHMIDT, ROSSTEUTSCHER, *B.* 48, 487). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 127°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin; löslich in heißer wäsriger Kalilauge oder in kalter alkoholischer Kalilauge mit braunroter Farbe. — Die gelbe Lösung in Eisessig wird beim Kochen mit Zinkstaub entfärbt.

Orcein  $C_{28}H_{24}O_4N_2$  (S. 885). B. Die Bildung von Orcein aus Orcin durch Oxydation mit Luftaerostoff in ammoniakalischer Lösung wird durch Peroxydase (aus jungen Gerstenpflanzen) beschleunigt (WOLFF, C. r. 155, 1031).

**3.5-Dimethoxy-toluol, Orcindimethyläther**  $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 886). Gibt in gekühlter Eisessig-Lösung mit konz. Salpetersäure bei nachfolgender Umsetzung mit  $HClO_4$  die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 1869) (K. H. MEYER, BILLROTH, B. 52, 1487). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_6H_3(NO_2)_3 + C_8H_{10}O_2$ . Orangegelbe Nadeln. F: 51—52° (SUDBOROUGH, BEARD, Soc. 99, 214).



**2-Chlor-3.5-dioxy-toluol, Chlororcein**  $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl(OH)_2$ . B. Man diazotiert salzsaures 3.5-Dioxy-2-amino-toluol in absol. Alkohol mit Amylnitrit, setzt das erhaltene Diazoniumchlorid mit  $CuCl$  um, trocknet das Reaktionsprodukt und erhitzt es unter 200 bis 250 mm Druck auf 170—180° (HENRICH, TAUBERT, BIRKNER, B. 45, 310). — Krystalle (aus Benzol). Sintert bei 115—125°; schmilzt völlig bei 138—139°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Wasser und Chloroform, schwer in Benzol. — Bei Einw. von Amylnitrit in alkoh. Kalilauge entsteht das Kaliumsalz des 6-Chlor-2-nitroso-3.5-dioxy-toluols (bezw. des 3-Chlor-6-oxo-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxims-(1); Syst. No. 774).

#### 6. Derivate von *eso*-Dioxy-toluolen $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$ mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen.

**Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon** aus *o*-Kresol  $C_{14}H_{14}O_4S = [CH_3 \cdot C_6H_3(OH)]_2SO_2$  (S. 891). B. Aus 2 Tln. *o*-Kresol und 1 Tl. rauchender Schwefelsäure (mit 8%  $SO_3$ ) beim 3—4-stdg. Erhitzen auf 160—180° (ZEHESTER, M. 33, 334). — Prismen (aus Alkohol). F: 263° bis 265°. Schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Äther und  $CS_2$ ; löslich in Sodaaflösung; ziemlich leicht löslich in Ammoniak und Laugen. — Färbt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt rotviolett. Gibt in heißem Äther mit 2 Mol Brom ein Dibrom-Derivat (s. u.); bei Einw. von überschüssigem Brom ohne Lösungsmittel entsteht 3.4.5.6-Tetrabrom-*o*-kresol. Einw. von  $HNO_3$  s. u. Bei Einw. der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure (mit 8%  $SO_3$ ) bei Zimmertemperatur entsteht eine *o*-Kresol-sulfonsäure; bei Einw. der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure bei 160—170° entsteht eine *o*-Kresol-disulfonsäure.

**Bis-[acetoxymethyl-phenyl]-sulfon**  $C_{18}H_{18}O_6S = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)]_2SO_2$  (S. 891). F: 131° (Z., M. 33, 336).

**Dibrom-Derivat des Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfons** aus *o*-Kresol  $C_{14}H_{12}O_4Br_2S$ . B. Bei Einw. von 2 Mol Brom auf Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon in heißem Äther (ZEHESTER, M. 33, 341). — Prismen (aus Alkohol). F: 254—256°. Schwer löslich in heißem Wasser.

**Dinitro-Derivat des Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfons** aus *o*-Kresol  $C_{14}H_{12}O_4N_2S = C_{14}H_{12}O_4S(NO_2)_2$ . B. Aus Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon bei Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (ZEHESTER, M. 33, 342). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 243°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Eisessig; sehr leicht löslich in Alkalien. —  $K_2C_{14}H_{10}O_6N_2S + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol).

**Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon** aus *m*-Kresol, „ $\beta$ -*m*-Oxytolylsulfon“  $C_{14}H_{14}O_4S = [CH_3 \cdot C_6H_3(OH)]_2SO_2$ . B. Entsteht in geringer Menge neben 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-diphenylsulfon und anderen Produkten aus *m*-Kresol und rauchender Schwefelsäure (ca. 30%  $SO_3$ ) bei 140° (ZEHESTER, M. 40, 383). — Prismen mit 1 Mol Methanol (aus Methanol). F: 196—197°. Sublimiert zwischen 180° und 200°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Wasser. Verwittet an der Luft.

**Bis-[acetoxymethyl-phenyl]-sulfon**  $C_{18}H_{18}O_6S = [CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)]_2SO_2$ . Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 197°. Löslich in Äther und Benzol (ZEHESTER, M. 40, 385).

**Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon** aus *p*-Kresol  $C_{14}H_{14}O_4S = [CH_3 \cdot C_6H_3(OH)]_2SO_2$  (S. 891). B. Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von *p*-Kresol mit 20%  $SO_3$  enthaltender Schwefelsäure im Rohr auf 160—170° (ZEHESTER, M. 37, 589). — Krystalle (aus Alkohol). F: 207—208°. Löst sich bei 180° im trocknen Luftstrom unzerstört sublimieren. Schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser. — Die wässrig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. —  $NaC_{14}H_{10}O_6S + 3.5H_2O$ . Nadeln (Z., M. 37, 595). Gibt mit Eisenchlorid einen anfänglich violett gefärbten Niederschlag.

**Bis - [acetoxy - methyl - phenyl] - sulfon**  $C_{16}H_{18}O_6S = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3)]_2SO_2$  (*S. 891*). Prismen (aus Alkohol). F: 209° (ZEHESTER, *M.* 37, 592).

**Dibrom - Derivat des Bis - [oxy - methyl - phenyl] - sulfons aus p - Kresol**  $C_{14}H_{12}O_4Br_2S$ . *B.* Aus Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon und Brom in Äther (ZEHESTER, *M.* 37, 597). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185—188°.

**Dinitro - Derivat des Bis - [oxy - methyl - phenyl] - sulfons aus p - Kresol**  $C_{14}H_{12}O_4N_2S = C_{14}H_{12}O_4S(NO_2)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfon mit verd. Salpetersäure (ZEHESTER, *M.* 37, 598). — Prismen (aus Alkohol). F: 222—224°. Schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig.

7. **2.1'-Dioxy-toluol, 2-Oxy-benzylalkohol, Salicylalkohol, Saligenin**  $C_7H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S. 891*). *B.* Aus Kohlensäure-bis-[2-chlormethyl-phenyl-ester] durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat unter 4—5 Atm. Druck (RASCHIG, D.R.P. 233631; *C.* 1911 I, 1388; *Frdl.* 10, 163). Durch Reduktion von Salicylaldehyd mit Wasserstoff und Platinschwarz in methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur (VAVON, *C. r.* 154, 359; *A. ch.* [9] 1, 153). Salicylalkohol entsteht neben Salicylsäure bei Einw. des in Milch enthaltenen SCHARDINGERSCHEN Enzyms auf Salicylaldehyd (WIELAND, *B.* 47, 2091). Entsteht in geringer Menge durch Einw. gärender Hefe auf Salicylaldehyd (P. MAYER, *Bio. Z.* 62, 460). — Absorptionsspektrum in Natronlauge: GIBBS, PRATT, *C.* 1913 II, 1045. Diffusion in Wasser und Alkohol: ÖHOLM, *C.* 1913 I, 1649, 1650. — Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Peroxydase: BACH, *C.* 1916 II, 743. Bei langandauernder Einw. einer überschüssigen gesättigten wäßrigen Bromlösung auf Salicylalkohol entsteht „Tribromphenolbrom“ in nahezu quantitativer Ausbeute (AUTENRIETH, BEUTTEL, *Ar.* 248, 121). Über die bei der Belichtung einer Lösung von Salicylalkohol in alkoh. Ammoniak entstehenden Produkte vgl. PATERNO, *G.* 44 I, 237. Bei der Belichtung in Gegenwart von Acetophenon entsteht Salireton (?) (s. u.) (PA., *G.* 44 I, 158). Salicylalkohol gibt in wäßr. Aceton-Lösung mit Glucose unter dem Einfluß von Emulsin ein dem natürlichen Salicin isomeres  $\beta$ -Salicylglucosid (mit freier Phenol-Hydroxylgruppe) (Syst. No. 2451) (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C. r.* 156, 1790). Salicylalkohol bildet in keimenden Pflanzen ein Glucosid, das bei der Spaltung mit Emulsin Salicylalkohol liefert (CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] 25 I, 3). Einw. von Spinatbrei und Apfelbrei bei Gegenwart und Abwesenheit von Luftsauerstoff: C., R., *R. A. L.* [5] 27 II, 294; *A. ch.* [9] 12, 8. — Salicylalkohol gibt beim Erwärmen mit einer essigsäuren Alkalinitrit- $CuSO_4$ -Lösung (4—5 Tropfen 10%iger  $KNO_3$ - oder  $NaNO_3$ -Lösung, 4—5 Tropfen 50%iger Essigsäure, 1 Tropfen 1%iger  $CuSO_4$ -Lösung; Reagens von JORISSEN) bei einer Verdünnung von 1:10000 eine rote, bei 1:100000 eine gelbe Färbung (SHERMAN, GROSS, *C.* 1911 II, 1487; vgl. JORISSEN, *Bl. Acad. Belg.* [3] 3 [1882], 259). — Quantitative Bestimmung durch Titration mit Bromwasser: WIELAND, *B.* 47, 2093. Gravimetrische Bestimmung als „Tribromphenolbrom“: AUTENRIETH, BEUTTEL, *Ar.* 248, 121. Isolierung von Saligenin aus einem Gemisch mit Fleischbrei und colorimetrische Bestimmung mit  $FeCl_3$ : BATTELLI, STERN, *Bio. Z.* 29, 136.

**Salireton**  $C_7H_8O_3$  (*S. 892*). *B.* Eine als Salireton angesehene Verbindung wurde bei längerer Belichtung eines Gemisches von Salicylalkohol und Acetophenon erhalten (PATERNO, *G.* 44 I, 158). — Krystalle (aus Wasser). F: 120—122°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

**1'-Oxy-2-methoxy-toluol, 2-Methoxy-benzylalkohol**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S. 893*). *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldehyd bei Einw. von alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (SPITH, *M.* 34, 1996) oder von 68%iger wäßr. Kalilauge bei etwa 30° (STOERMER, FREMEL, *B.* 44, 1850). Durch Reduktion von 2-Methoxy-benzaldehyd in Äther mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, *C. r.* 154, 360; *A. ch.* [9] 1, 154). —  $Kp_8$ : 119° (St.);  $Kp_{15}$ : 125°;  $Kp$ : 248—250° (V.).  $D_4^{20}$ : 1,128;  $n_D^{20}$ : 1,549 (V.).

**1'-Oxy-2-äthoxy-toluol, 2-Äthoxy-benzylalkohol**  $C_9H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$  (*S. 893*). *B.* Aus Saligenin und Äthyljodid in 2 n-alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (PSCHORR, ZEIDLER, *A.* 373, 76). —  $Kp$ : 254°;  $Kp_{17}$ : 140°.

**1'-Oxy-2-allyloxy-toluol, 2-Allyloxy-benzylalkohol**  $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Saligenin durch Kochen mit Allylbromid und  $K_2CO_3$  in absol. Alkohol (CLAISEN, EBLEB, *A.* 401, 106). — Farbloses Öl.  $Kp_8$ : 133—150°. — Verharzt beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Abspaltung von Formaldehyd und Wasser.

**2-Methoxy-1'-acetoxy-toluol, 2-Methoxy-benzylacetat**  $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 130°.  $D_4^{20}$ : 1,417.  $n_D^{20}$ : 1,515 (VAVON, *A. ch.* [9] 1, 154).

**2-Methoxy-benzylallophanat**  $C_9H_9O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 180° (BÉHAL, *Bl.* [4] 25, 479). Bei 17° lösen 100 cm<sup>3</sup> Äther 0,06 g, 100 cm<sup>3</sup> Alkohol 0,1 g.

**5-Nitro-1<sup>1</sup>-oxy-2-methoxy-toluol**, **5-Nitro-2-methoxy-benzylalkohol**  $C_8H_9O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 5-Nitro-2-methoxy-benzaldehyd bei Einw. von methylalkoholischer Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 675). — Strohfärbige Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125° (korr.). Leicht löslich in Aceton, löslich in Chloroform und heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol. Löslich in Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe.

**8. 3.1<sup>1</sup>-Dioxy-toluol, m-Oxy-benzylalkohol**  $C_7H_9O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**1<sup>1</sup>-Oxy-3-methoxy-toluol**, **3-Methoxy-benzylalkohol**  $C_8H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 896). B. Aus 3-Methoxy-benzaldehyd bei 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (PSCHORR, *A.* 391, 43) oder bei längerer Einw. von alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (SPÄTH, *M.* 84, 1998). — Kp<sub>2</sub>: 129,5° (Sp.); Kp: 252° (Psch.).

**9. 4.1<sup>1</sup>-Dioxy-toluol, p-Oxy-benzylalkohol**  $C_7H_9O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**1<sup>1</sup>-Oxy-4-methoxy-toluol**, **4-Methoxy-benzylalkohol**, **Anisalkohol**  $C_8H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 897). B. Aus Anisaldehyd durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Cadmium-Kathoden (TAFEL, SCHEPSS, *B.* 44, 2150) oder durch Reduktion in alkoh. Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, *C. r.* 154, 360; *A. ch.* [9] 1, 157). (Beim Vermischen einer Lösung von Anisaldehyd . . . mit alkoh. Kalilauge . . . B. 5, 436); vgl. a. SPÄTH, *M.* 34, 2000). — F: 25° (Sp.). Kp<sub>12</sub>: 134° bis 135° (V.). — Geschwindigkeit der Diffusion in Methanol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] 2, 417. — Geht beim Aufbewahren über Schwefelsäure oder beim Schütteln der äther. Lösung mit NaHSO<sub>4</sub>-Lösung in Dianisyläther über (Sp.). Bei Einw. von Brom in Chloroform entstehen p-Brom-anisol, Formaldehyd und (durch weitere Einw. der hierbei entstehenden Bromwasserstoffsäure) 4-Methoxy-benzylbromid (KÖHLER, PATCH, *Am. Soc.* 38, 1212). Gibt mit HBr 4-Methoxy-benzylbromid (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 826; Sp.).

**4-Methoxy-1<sup>1</sup>-äthoxy-toluol**, **Äthyl-[4-methoxy-benzyl]-äther**, **Äthyl-anisyl-äther**  $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von Formaldehyd-diäthylacetal mit p-Methoxy-phenylmagnesiumjodid (SPÄTH, *M.* 35, 330). — Süßlich riechende Flüssigkeit. Kp<sub>11</sub>: 111—113°.

**4.4'-Dimethoxy-dibenzyläther**, **Dianisyläther**  $C_{12}H_{16}O_3 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2]_2O$ . B. Aus Anisalkohol beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure oder beim Schütteln der äther. Lösung mit NaHSO<sub>4</sub>-Lösung (SPÄTH, *M.* 34, 2000). — F: 40—41°.

**4-Methoxy-1<sup>1</sup>-acetoxy-toluol**, **4-Methoxy-benzylacetat**, **Anisylacetat**  $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Entsteht beim Kochen von Dimethyl-[4-methoxy-benzyl]-amin mit Essigsäureanhydrid (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 827; T., FÜHRER, *Bl.* [4] 15, 169). Beim Kochen von 2-Anisyl-isindolin mit Essigsäureanhydrid (T., *Bl.* [4] 9, 824). — Kp<sub>760</sub>: 260—265° (T.). Kp<sub>12</sub>: 137—139° (T., F.), 135—136° (VAVON, *A. ch.* [9] 1, 158). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,115 (V.); D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,1014 (T., F.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,515 (V.).

**4.1<sup>1</sup>-Diacetoxy-toluol**, **4-Acetoxy-benzylacetat**  $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 898). B. Entsteht beim Kochen von Dimethyl-[4-oxy-benzyl]-amin mit Essigsäureanhydrid (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 827; T., FÜHRER, *Bl.* [4] 15, 171). — Kp<sub>11</sub>: 155—157° (D<sub>15</sub>: 1,156).

**4-Methoxy-benzylbutyrat**, **Anisylbutyrat**  $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Dimethyl-[4-methoxy-benzyl]-amin beim Kochen mit Buttersäureanhydrid (TIFFENEAU, FÜHRER, *Bl.* [4] 15, 170). — Nicht rein dargestellt. Kp<sub>11</sub>: 155—168°.

**4-Methoxy-benzylallophanat**, **Anisylallophanat**  $C_{10}H_{11}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 180,25°. Bei 17° lösen 100 cm<sup>3</sup> Alkohol 0,07 g, 100 cm<sup>3</sup> Äther 0,016 g (BÉHAL, *Bl.* [4] 25, 479).

**3.5-Dibrom-4.1<sup>1</sup>-dioxy-toluol**, **3.5-Dibrom-4-oxy-benzylalkohol**  $C_7H_5O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 899). Geht bei tagelanger Einw. von überschüssigem Bromwasser in „Tribromphenolbrom“ über (AUTENRIETH, BEUTEL, *Ar.* 248, 116).

**3-Nitro-1<sup>1</sup>-oxy-4-methoxy-toluol**, **3-Nitro-4-methoxy-benzylalkohol**  $C_8H_9O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 901). B. Bei Einw. von methylalkoholischer Natronlauge auf 3-Nitro-4-methoxy-benzaldehyd bei 0° (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 676; vgl. FISHMAN, *Am. Soc.* 42, 2300).

**2.5-Dibrom-3-nitro-4-oxy-1<sup>1</sup>-methoxy-toluol**, **Methyl-[2.5-dibrom-3-nitro-4-oxy-benzyl]-äther**  $C_8H_7O_4NBr_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-



[2.5-dibrom-4-oxo-3-methylmercapto-benzyl]-äther und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig unter Kühlung (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, A. 381, 40). Aus 2.5.1<sup>1</sup>-Tribrom-3-nitro-4-oxo-toluol beim Kochen mit Methanol (Z., Fr., K., A. 381, 42). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 120–121°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol. — Die Alkalisalze sind rot und ziemlich schwer löslich in Wasser.

### 3. Dioxy-Verbindungen $C_6H_{10}O_2$ .

1. **2.3-Dioxy-1-äthyl-benzol, 3-Äthyl-brenzcatechin**  $C_6H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(OH)_2$  (vgl. S. 902). B. Durch Reduktion von 2.3-Dioxy-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MOSIMANN, TAMBOUR, B. 49, 1262). — Schweres Öl.  $Kp_{15}$ : 130–131°. — Löst sich in Kalilauge mit grüner Farbe.

**2.3-Dimethoxy-1-äthyl-benzol**  $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion von 2.3-Dimethoxy-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MOSIMANN, TAMBOUR, B. 49, 1262). — Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch.  $Kp_{15}$ : 95–96°.

2. **2.4-Dioxy-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-resorcin**  $C_6H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Durch Reduktion von Resacetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, HODGE, Am. Soc. 35, 1020; CLEMMENSEN, B. 47, 54). — Prismen (aus Chloroform oder Benzol). Sublimiert in Blättchen (Cl.). F: 97° (Cl.), 98–99° (J., H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Benzin, fast unlöslich in Petroläther. — Beim Erhitzen mit Chloroform und wenig festem Natriumhydroxyd entsteht eine weinrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser fluoresciert (Cl.). Gibt in wäßr. Lösung mit  $FeCl_3$  eine blaue Färbung, die allmählich in Hellgrün übergeht (Cl.).

**2.4-Dimercapto-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-dithioresorcin**  $C_6H_{10}S_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(SH)_2$ . B. Durch Kochen von 1-Äthyl-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid mit Zinn und Salzsäure (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 184). — Öl.  $Kp_{18-20}$ : 150–152°. Leicht löslich in Äther. — Gibt beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung eine amorphe Verbindung  $(C_6H_5S_2)_x$ , die sich oberhalb 60° allmählich verflüssigt.

**2.4-Bis-methylmercapto-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-dithioresorcin-dimethyläther**  $C_{10}H_{14}S_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(S \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2.4-Dimercapto-1-äthyl-benzol durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 186). — Gelbliches Öl.  $Kp_{14}$ : 171–173°.

**2.4-Bis-[2.4.6-trinitro-phenylmercapto]-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-dithioresorcin-dipikryläther**  $C_{26}H_{18}O_6N_6S_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3[S \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$ . B. Durch Kochen der alkoh. Lösung von 2.4-Dimercapto-1-äthyl-benzol mit Pikrylchlorid (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 187). — Dunkelgelbe Nadeln mit 1 Mol  $C_6H_5$  (aus Benzol). F: 197,5–199°. Wird bei 100° benzolfrei. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Essigester, schwer in Alkohol.

**2.4-Bis-acetylmercapto-1-äthyl-benzol**  $C_{14}H_{18}O_2S_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(S \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von 2.4-Dimercapto-1-äthyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 188). — Öl.  $Kp_{18}$ : 218–220°.

**2.4-Bis-carbomethoxymercapto-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-dithioresorcin-S.S-di-carbonsäure-dimethylester**  $C_{18}H_{22}O_6S_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(S \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Schütteln einer Lösung von 2.4-Dimercapto-1-äthyl-benzol in Kalilauge mit Chlorameisensäuremethylester (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 187). — Öl.  $Kp_{18}$ : 217–220°.

**2.4-Bis-carbäthoxymercapto-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-dithioresorcin-S.S-di-carbonsäure-diäthylester**  $C_{14}H_{18}O_6S_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Schütteln einer Lösung von 2.4-Dimercapto-1-äthyl-benzol in Kalilauge mit Chlorameisensäureäthylester (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 186). — Öl.  $Kp_{14}$ : 224–226°.

**2.4-Bis-carboxymethylmercapto-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-dithioresorcin-S.S-di-essigsäure**  $C_{12}H_{14}O_6S_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch Umsetzen von 2.4-Dimercapto-1-äthyl-benzol mit Chloressigsäure in Kalilauge (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 185). — Krystalle (aus Wasser). F: 137–140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, in der Kälte schwer löslich in Wasser, Benzol und Chloroform.

**5-Nitro-2.4-bis-methylmercapto-1-äthyl-benzol, 6-Nitro-4-äthyl-dithioresorcin-dimethyläther**  $C_{10}H_{13}O_2NS_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(NO_2)(S \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf 2.4-Bis-methylmercapto-1-äthyl-benzol in Eisessig-Lösung in der Kälte (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, M. 39, 189). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117–118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester, schwer löslich in Wasser und Petroläther.

**5-Nitro-2 (oder 4) - methylmercapto - 4 (oder 2) - methylsulfoxyd - 1-äthyl - benzol**  $C_{10}H_{13}O_2NS_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(NO_2)(S \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von konz. Salpeter-

säure bei 80° oder von rauchender Salpetersäure auf 2.4-Bis-methylmercapto-1-äthyl-benzol in Eisessig (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* 39, 190). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119,5—120,5°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, sonst leicht löslich.

3. **2.5-Dioxy-1-äthyl-benzol, 2-Äthyl-hydrochinon**  $C_8H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_2H_5(OH)_2$  (S. 902). B. Durch Kochen von 2.5-Dioxy-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* 35, 1019; CLEMMENSEN, *B.* 47, 55). — Krystalle (aus Wasser, Chloroform oder Benzol). Sublimiert in Nadeln (CL.). F: 112° (CL.), 113—114° (J., H.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 2-Äthyl-benzochinon-(1.4) (CL.).

4. **3.4-Dioxy-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-brenzcatechin**  $C_8H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_2H_5(OH)_2$  (S. 902). B. Durch Kochen von 3.4-Dioxy-acetophenon (CLEMMENSEN, *B.* 47, 56) oder von  $\omega$ -Chlor-3.4-dioxy-acetophenon (JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* 35, 1023) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure. — F: 39° (J., H.).  $Kp_{760}$ : 172—175° (J., H.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in siedendem Chloroform. — Färbt sich an der Luft braun (J., H.). Gibt in wäßr. Lösung mit  $FeCl_3$  eine tief grüne, unbeständige Färbung (CL.).

1<sup>1</sup>-Chlor-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol  $C_{10}H_{12}O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von 1<sup>1</sup>-Oxy-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol in Gegenwart von  $CaCl_2$  bei 0° (MANNICH, *Ar.* 248, 141). — Krystalle (aus Äther). F: 65—67°. — Zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von 3.4-Dimethoxystyrol und HCl. Durch Alkalien wird 1<sup>1</sup>-Oxy-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol zurückgebildet. Gibt beim Erwärmen mit Natriumäthylat 3.4-Dimethoxy-1<sup>1</sup>-äthoxy-1-äthyl-benzol. Gibt mit Pyridin bei längerem Kochen 3.4-Dimethoxy-styrol, bei kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad das Pyridiniumsalz  $C_{15}H_{18}O_2NCl$ .

1<sup>1</sup>1<sup>2</sup>-Dibrom-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol, 3.4-Dimethoxy-styroidibromid  $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = CH_3Br \cdot CHBr \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$  (S. 902). B. Durch Bromieren von 3.4-Dimethoxy-styrol in  $CS_2$ -Lösung (MANNICH, *Ar.* 248, 142). — Krystalle (aus Ligroin oder  $CS_2$ ). F: 102°. — Gibt beim Kochen mit Methanol 1<sup>2</sup>-Brom-3.4.1<sup>1</sup>-trimethoxy-1-äthyl-benzol. S. 902, Zeile 10 v. u. statt „oxy-3.4-dimethoxy-benzol“ lies „oxy-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol“.

1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>1<sup>2</sup>-Tribrom-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol  $C_{10}H_{10}O_2Br_3 = CHBr_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus  $\omega$ -Brom-3.4-dimethoxy-styrol und Brom in Chloroform (MANNICH, *Ar.* 248, 148). — Krystalle (aus Ligroin). F: 91°.

5. **2.1<sup>1</sup>-Dioxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol,  $\alpha$ -[2-Oxy-phenyl]-äthylalkohol**  $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \cdot OH$ .

3.5.1<sup>1</sup>-Tribrom-2-oxy-1<sup>1</sup>-methoxy-1-äthyl-benzol  $C_8H_8O_2Br_3 = CH_3Br \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3Br_3 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von 3.5.1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>-Tetrabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol mit Methanol im geschlossenen Rohr auf 100° (FRIES, MOSKOPF, *A.* 372, 193). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und Benzin, schwer in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat 5.7-Dibrom-3-methoxy-cumaran.

3.5.1<sup>1</sup>-Tribrom-2.1<sup>1</sup>-diacetoxy-1-äthyl-benzol  $C_8H_8O_4Br_3 = CH_3Br \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_3Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 3.5.1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>-Tetrabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (FRIES, MOSKOPF, *A.* 372, 192). — Tafeln (aus Petroläther). F: 90°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther.

3.5.1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>-Tetrabrom-2-oxy-1<sup>1</sup>-methoxy-1-äthyl-benzol  $C_8H_8O_2Br_4 = CHBr_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3Br_3 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von 3.5.1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>-Pentabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol mit Methanol auf 100° im geschlossenen Rohr (FRIES, MOSKOPF, *A.* 372, 202). — Tafeln (aus Petroläther). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger leicht in Petroläther und Benzin.

3.5.1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>-Tetrabrom-2-oxy-1<sup>1</sup>-acetoxy-1-äthyl-benzol  $C_8H_8O_4Br_4 = CHBr_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_3Br_3 \cdot OH$ . B. Durch Kochen von 3.5.1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>-Pentabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat (FRIES, MOSKOPF, *A.* 372, 201). — Tafeln (aus Petroläther). F: 126°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, weniger in Benzol und Benzin.

3.5.1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>-Tetrabrom-2.1<sup>1</sup>-diacetoxy-1-äthyl-benzol  $C_8H_8O_6Br_4 = CHBr_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_3Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 3.5.1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>-Pentabrom-2-oxy-1-äthyl-benzol mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat oder durch Behandeln von 3.5.1<sup>1</sup>1<sup>1</sup>-Tetrabrom-2-oxy-1<sup>1</sup>-acetoxy-1-äthyl-benzol mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (FRIES, MOSKOPF, *A.* 372, 202). — Tafelchen (aus Petroläther). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger in Petroläther.

6. **3,1'-Dioxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[3-oxy-phenyl]-carbinol,  $\alpha$ -[3-Oxy-phenyl]-äthylalkohol**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 903). B. Durch Umsetzen von 3-Oxy-benzaldehyd mit Methylmagnesiumjodid in Äther (v. AUWERS, A. 413, 306 Anm.). — Prismen (aus Wasser) oder Nadeln (aus Benzol). F: 118°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, weniger in Wasser, ziemlich schwer in Benzol. — Gibt in wäbr. Lösung mit  $FeCl_3$  eine blauviolette Färbung.

7. **4,1'-Dioxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol,  $\alpha$ -[4-Oxy-phenyl]-äthylalkohol**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**1<sup>a</sup>-Nitro-1<sup>a</sup>-methoxy-4-benzoyloxy-1-äthyl-benzol**  $C_{16}H_{17}O_6N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Behandeln von  $\beta$ -Nitro-4-benzoyloxy-styrol mit Natriummethylat in Methanol (ROSENMUND, B. 46, 1039). — Krystalle (aus Methanol). F: 105—106°.

**1<sup>a</sup>-Nitro-1<sup>a</sup>-oxy-4-[carbäthoxy-oxy]-1-äthyl-benzol**  $C_{11}H_{13}O_6N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Man setzt 4-[Carbäthoxy-oxy]-benzaldehyd in Alkohol bei 0° mit Nitromethan und Natriummethylat um und zersetzt das erhaltene Natriumsalz mit Essigsäure (ROSENMUND, B. 46, 1041; D. R. P. 247817; C. 1912 II, 209; *Frdl.* 11, 1016). — Gelbliche Nadeln. F: 91,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**3,5,1<sup>a</sup>-Trinitro-1<sup>a</sup>-oxy-4-methoxy-1-äthyl-benzol**  $C_9H_9O_8N_3 = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 3,5-Dinitro-4-methoxy-benzaldehyd und Nitromethan in Gegenwart von alkoh. Kalilauge unterhalb 0° (REMFREY, Soc. 99, 285).

8. **4,1'-Dioxy-1-äthyl-benzol,  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-äthylalkohol, Tyrosol**  $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 906). B. Entsteht aus  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-äthylamin in der überlebenden Kaninchenleber (GUGGENHEIM, LÖFFLER, Bio. Z. 72, 332). Bei der Einw. von Hefe, besonders wilder Hefe oder dem Schimmelpilz *Oidium lactis* auf  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-äthylamin (EHRlich, PISTSCHIMUKA, B. 45, 1008) oder auf Hordenin (E., LANGE, Bio. Z. 76, 428). Unter der Einw. gärender Hefe aus 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure in einer Ausbeute bis zu 70% der Theorie, in sehr geringer Menge aus inakt.  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-milchsäure (NEUBAUER, FROMHERZ, H. 70, 342). Zur Bildung aus Tyrosin bei der Hefegärung vgl. EHRlich, B. 44, 139; Bio. Z. 36, 486; E., LANGE, Bio. Z. 79, 232; PISTSCHIMUKA, ZK. 48, 17; C. 1922 III, 1303. — Man kocht 1<sup>a</sup>-Chlor-4-oxy-1-äthyl-benzol mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. 45, 1283). Tyrosol entsteht bei der Einw. von  $KNO_3$  in fast neutraler Lösung auf die Hydrochloride von  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-äthylamin,  $\beta$ -[4-Amino-phenyl]-äthylalkohol oder von  $\beta$ -[4-Amino-phenyl]-äthylamin (EHRlich, PISTSCHIMUKA, B. 45, 2430). — Nadeln (aus Chloroform). Schmeckt bitter. F: 93° (E., B. 44, 141).  $Kp_{18}$ : 195° (E., P.);  $Kp$ : ca. 310° (E.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, weniger in Chloroform, Benzol und  $CS_2$ , schwer in Petroläther (E.). — Färbt frische Schnittflächen von Rüben und Kartoffeln rosa (E.). Gibt mit  $FeCl_3$  in wäbr. Lösung eine indigoblaue, beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure eine bordeauxrote, beim Versetzen mit MILLONs Reagens noch in sehr verd. Lösungen eine dunkelrote Färbung (E.). Beim Behandeln mit Formaldehyd und Schwefelsäure entsteht eine gelbgrüne Lösung, aus der durch Wasser ein grasgrüner Niederschlag gefällt wird (E.).

**1<sup>a</sup>-Oxy-4-methoxy-1-äthyl-benzol,  $\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]-äthylalkohol**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 906).  $Kp_{18}$ : 143° (AGFA, D. R. P. 234795; C. 1911 I, 1769; *Frdl.* 10, 1232). — Gibt in Chloroform oder Benzol mit  $PCl_5$  1<sup>a</sup>-Chlor-4-methoxy-1-äthyl-benzol.

**1<sup>a</sup>-Oxy-4-äthoxy-1-äthyl-benzol,  $\beta$ -[4-Äthoxy-phenyl]-äthylalkohol**  $C_{10}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Umsetzen von 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid mit Glykylchlorhydrin (AGFA, D. R. P. 234795; C. 1911 I, 1769; *Frdl.* 10, 1232). — F: ca. 40°.  $Kp_{18}$ : 135—140°.

**Monoacetat des Tyrosols, 4-Oxy-1<sup>a</sup>-acetoxy-1-äthyl-benzol**  $C_{10}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 1 Mol Tyrosol und 1 Mol Acetylchlorid in Äther (PISTSCHIMUKA, ZK. 48, 39; C. 1922 III, 1303). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 59°.  $Kp_{18}$ : 192°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin; löst sich in heißem Wasser unter teilweiser Verseifung.

**Diacetat, 4,1<sup>a</sup>-Diacetoxy-1-äthyl-benzol**  $C_{12}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man erhitzt Tyrosol mit 2 Mol Acetylchlorid zuerst am Rückflußkühler, dann im geschlossenen Rohr auf 150° (P., ZK. 48, 40; C. 1922 III, 1303). — Öl.  $Kp_{18}$ : 187°. Schwer löslich in Wasser unter Zersetzung.

**Monoisovalerianat**  $C_{13}H_{18}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus 1 Mol Tyrosol und 1 Mol Isovalerylchlorid in Äther (P., ZK. 48, 41; C. 1922 III, 1303). — Schwach riechendes Öl.  $Kp_{18}$ : 208,5°. Unlöslich in Wasser.

Disovalerianat  $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Man erhitzt Tyrosol mit 2 Mol Isovalerylchlorid zuerst am Rückfluschkühler, dann im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$  (P., *Jk.* 48, 41; C. 1922 III, 1303). — Schwach riechendes Öl.  $K_{P_{12}}$ :  $228^\circ$ . Unlöslich in Wasser.

Saures Succinat  $C_{12}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem neutralen Succinat des Tyrosols beim Kochen mit Wasser (P., *Jk.* 48, 44; C. 1922 III, 1303). — F:  $106^\circ$ . Leicht löslich in Äther, sehr wenig in Wasser.

Neutrales Succinat  $C_{20}H_{22}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Durch Sättigen eines Gemisches von 1 Mol Bernsteinsäure, 2 Mol Tyrosol und Äther mit Chlorwasserstoff (P., *Jk.* 48, 43; C. 1922 III, 1303). — Nadeln. F:  $116^\circ$ . Löslich in heißem Wasser, heißem Benzol, Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin.

Saures d-Tartrat  $C_{12}H_{14}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Wasser auf das neutrale d-Tartrat des Tyrosols (P., *Jk.* 48, 45; C. 1922 III, 1303). — F:  $162^\circ$ . Unlöslich in Wasser. — Das Natriumsalz ist unlöslich in Wasser.

Neutrales d-Tartrat  $C_{20}H_{22}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Durch Sättigen eines Gemisches von 1 Mol d-Weinsäure, 2 Mol Tyrosol und Äther mit Chlorwasserstoff (P., *Jk.* 48, 45; C. 1922 III, 1303). — Prismen (aus absol. Äther). F:  $143^\circ$ .

9. *1,1'-Dioxy-1-äthyl-benzol, Phenyl-äthylenglykol, Phenylglykol, Styrolenalkohol*  $C_8H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 907). B. Man erhitzt Styrol-dibromid mit Eisessig und geschmolzenem Bleiacetat auf  $125^\circ$  und kocht das entstandene Acetat mit  $K_2CO_3$ -Lösung (EVANS, MORGAN, *Am. Soc.* 35, 58). — Krystalle (aus Ligroin). — Quantitative Untersuchungen über den Verlauf der Oxydation mit verschiedenen Mitteln: E., M.

*1'-Oxy-1'-äthoxy-1-äthyl-benzol*  $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 907). B. Neben viel Phenyl-äthylendioxyd durch Erwärmen von inakt. *1'-Chlor-1'-oxy-1-äthyl-benzol* mit Natriumäthylat in Alkohol (SPÄTH, *M.* 36, 7).

*1,1'-Diäthoxy-1-äthyl-benzol, Phenylglykoldiäthyläther*  $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthoxyacetal und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  oder  $C_6H_5 \cdot MgI$  bei allmählichem Erhitzen auf  $200^\circ$  (SPÄTH, *M.* 35, 332; 36, 6). —  $K_{P_{10}}$ :  $105-106^\circ$ . — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Phenylacetaldehyd.

*4-Chlor-1,1'-diäthoxy-1-äthyl-benzol*  $C_{12}H_{15}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthoxyacetal und 4-Chlor-phenylmagnesiumbromid bei  $150-160^\circ$  (SPÄTH, *M.* 36, 11). — Wurde nicht rein erhalten.  $K_p$ :  $126-129^\circ$ . — Liefert beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure 4-Chlor-phenylacetaldehyd.

10. *4,5-Dioxy-1,2-dimethyl-benzol, 4,5-Dimethyl-brenzcatechin*  $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3(OH)_2$  (S. 908). B. Aus 4,5-Dimethyl-benzochinon-(1,2) durch Reduktion mit  $SO_2$  oder  $Na_2S_2O_4$  (DIEFOLDER, *B.* 44, 2501). — Monokline (?) Prismen (aus Petroläther oder durch Sublimation im Vakuum bei  $125-130^\circ$ ). F:  $87-88^\circ$  (D.). Leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol, schwerer in Benzol, löslich in ca. 300 Tln. siedendem Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber, in ca. 50%iger Kalilauge mit rötlicher Farbe. — Wird durch  $FeCl_3$  (D.) oder  $Ag_2O$  (WILSTÄTTER, MÜLLER, *B.* 44, 2179) zu 4,5-Dimethyl-benzochinon-(1,2) oxydiert.

11. *1,2'-Dioxy-1,2-dimethyl-benzol, o-Xylylenglykol, Phthalalkohol*  $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(CH_3)_2(OH)_2$ .

Diäthyläther  $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$  (S. 910). Angenehm riechendes Öl.  $K_{P_{12}}$ :  $246-248^\circ$  (WISLIZENUS, PENNDORF, *B.* 43, 1837).

12. *2,4-Dioxy-1,3-dimethyl-benzol, 2,4-Dimethyl-resorcin*  $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3(OH)_2$  (S. 911).

S. 911, Z. 17 v. o. statt „ $146-148^\circ$  (W.)“ lies „ $146^\circ$  (W.),  $148^\circ$  (BAUCH, *B.* 23, 3119)“.

*2,4-Dimercapto-1,3-dimethyl-benzol, 2,4-Dimethyl-dithioresorcin*  $C_8H_{10}S_2 = (CH_3)_2C_6H_3(SH)_2$ . B. Durch Reduktion von m-Xylol-disulfonsäure-(2,4)-dichlorid mit Zinn und Salzsäure (POLLAK, SCHADLER, *M.* 39, 141; vgl. P., v. MEISSNER, *M.* 50, 237). — Flüssigkeit.  $K_p$ :  $142-144^\circ$ .

*2,4-Bis-methylmercapto-1,3-dimethyl-benzol, 2,4-Dimethyl-dithioresorcin-di-methyläther*  $C_{10}H_{14}S_2 = (CH_3)_2C_6H_3(S \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Schütteln von 2,4-Dimercapto-1,3-dimethyl-methyl mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (P., SCH., *M.* 39, 143). — Öl.  $K_{P_{14}}$ :  $167-169^\circ$ . — Gibt mit Brom in Chloroform eine Additionsverbindung (rote Nadeln,

die sich bei 102–103° zersetzen), die beim Schütteln mit  $\text{NaHSO}_3$  in Chloroform  $\alpha$ -Brom-2.4-bis-methylmercapto-1.3-dimethyl-benzol liefert.

**2.4-Bis-[2.4.6-trinitro-phenylmercapto]-1.3-dimethyl-benzol**, 2.4-Dimethyl-dithioresorcin-dipikryläther  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3[\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2$ . B. Durch Erwärmen von 2.4-Dimercapto-1.3-dimethyl-benzol mit 2 Mol Pikrylchlorid in Alkohol (P., SCH., M. 39, 142). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 211–213°.

**2.4-Dimethyl-dithioresorcin-S.S-diessigsäure**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Durch Erwärmen der alkal. Lösung von 2.4-Dimercapto-1.3-dimethyl-benzol mit Chloressigsäure (P., SCH., M. 39, 142). — Krystalle (aus Wasser). F: 158–161°.

$\alpha$ -Brom-2.4-bis-methylmercapto-1.3-dimethyl-benzol  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrS}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{HBr}(\text{S} \cdot \text{CH}_2)_2$ . B. Man behandelt 2.4-Bis-methylmercapto-1.3-dimethyl-benzol mit Brom in Chloroform und schüttelt das entstandene Additionsprodukt mit  $\text{NaHSO}_3$  in Chloroform (P., SCH., M. 39, 144). — Schuppen (aus Alkohol). F: 122–123°.

**13. 4.6-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol**, 4.6-Dimethyl-resorcin, *m*-Xylorcin  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

**4.6-Dimercapto-1.3-dimethyl-benzol**, 4.6-Dimethyl-dithioresorcin  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{SH})_2$ . B. Durch Reduktion von *m*-Xylol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit Zinn und konz. Salzsäure (POLLAK, SCHADLER, M. 39, 134; vgl. P., v. MEISSNER, M. 50, 237). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 123–125°. Leicht löslich in Essigester, Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in Alkohol, Ligroin und Eisessig. — Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd in alkoh. Ammoniak entsteht eine Verbindung  $(\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_2)_x$  (Nadeln; F: 252° bis 255°; unlöslich in Alkohol).

**4.6-Bis-methylmercapto-1.3-dimethyl-benzol**, 4.6-Dimethyl-dithioresorcin-dimethyläther  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{S} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Man schüttelt 4.6-Dimercapto-1.3-dimethyl-benzol in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (POLLAK, SCHADLER, M. 39, 136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83–84,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Essigester, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroin und Eisessig. — Gibt mit  $\text{KMnO}_4$  in verd. Essigsäure 4.6-Bismethylsulfon-1.3-dimethyl-benzol. Beim Chlorieren entsteht  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trichlor-4.6-bis-methylmercapto-1.3-dimethyl-benzol. Einw. von Brom s. u.

**4.6-Bis-methylsulfoxyd-1.3-dimethyl-benzol**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Tetrabromid des 4.6-Bis-methylmercapto-1.3-dimethyl-benzols  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{SBr} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Durch Einw. von Brom auf 4.6-Bis-methylmercapto-1.3-dimethyl-benzol in Chloroform-Lösung (P., SCH., M. 39, 140). Rote Nadeln (aus bromhaltigem Chloroform). Zersetzt sich bei 99–102°. Verwittert an der Luft. Liefert beim Schütteln in Chloroformlösung mit  $\text{NaHSO}_3$  das Ausgangsmaterial zurück.

**4.6-Bis-methylsulfon-1.3-dimethyl-benzol**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Durch Einw. von  $\text{KMnO}_4$  auf 4.6-Bis-methylmercapto-1.3-dimethyl-benzol in verd. Essigsäure (POLLAK, SCHADLER, M. 39, 140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187–188°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol, Eisessig, Äther und Ligroin in der Wärme.

**4.6-Bis-[2.4.6-trinitro-phenylmercapto]-1.3-dimethyl-benzol**, 4.6-Dimethyl-dithioresorcin-dipikryläther  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3[\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2$ . B. Durch Erwärmen von 4.6-Dimercapto-1.3-dimethyl-benzol mit 2 Mol Pikrylchlorid in Alkohol (POLLAK, SCHADLER, M. 39, 138). — Orangefarbene Krystalle mit 1 Mol  $\text{C}_6\text{H}_6$  (aus Benzol). F: 258–259,5°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther, etwas leichter in Eisessig, Essigester und Benzol.

**4.6-Bis-acetylmercapto-1.3-dimethyl-benzol**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Durch Kochen von 4.6-Dimercapto-1.3-dimethyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (POLLAK, SCHADLER, M. 39, 136). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 76,5–79°. Sehr leicht löslich außer in Ligroin.

**4.6-Dimethyl-dithioresorcin-S.S-dicarbonsäure-diäthylester**  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{S} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Durch Zufügen von Chlorameisensäureäthylester zu der alkal. Lösung von 4.6-Dimercapto-1.3-dimethyl-benzol (POLLAK, SCHADLER, M. 39, 137). — Nadeln (aus Alkohol). F: 61–63°. Leicht löslich in Äther, Essigester und Eisessig, weniger leicht in Petroläther, Chloroform und Alkohol.

**4.6-Dimethyl-dithioresorcin-S.S-diessigsäure**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Durch Erwärmen von 4.6-Dimercapto-1.3-dimethyl-benzol mit Chloressigsäure in alkal. Lösung (POLLAK, SCHADLER, M. 39, 137). — Krystalle (aus Wasser). F: 185–189°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigester und Eisessig in der Wärme, schwerer löslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroin.

$\alpha,\alpha,\alpha$ -Trichlor-4.6-bis-methylmercapto-1.3-dimethyl-benzol  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{S}_2$ . B. Durch Einleiten von Chlor in unverdünntes oder in Eisessig gelöstes 4.6-Bis-methylmercapto-

1.3-dimethyl-benzol (POLLAK, SCHADLER, *M.* 39, 139). — Krystalle (aus Essigester). F: 121° bis 124°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Ligroin und Eisessig, schwerer in Essigester.

14. *1.3'-Dioxy-1.3-dimethyl-benzol, m-Xylylenglykol*  $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(CH_3)_2(OH)_2$  (*S.* 914). *B.* Durch Einw. von feuchtem Silberoxyd auf das Nitril der 3-Brommethylphenyllessigsäure (GOUGH, THORPE, *Soc.* 115, 1162). — Nadeln. Schmeckt bitter. F: 46—47° (BOUQUELOT, LUDWIG, *C. r.* 159, 213), 47° (G., TH.).  $Kp_{12}$ : 154—159° (G., TH.). Leicht löslich in Essigester. — Gibt mit Glucose in wäBr. Aceton bei Einw. von Emulsin m-Xylylenglykol- $\beta$ -monoglucosid (Syst. No. 2451) (B., L.).

4.6-Dibrom-1.3'-dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 4.6-Dibrom-m-xylylenglykol  $C_8H_6O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(CH_3)_2(OH)_2$ . *B.* Bei längerem Erwärmen von 4.6. $\omega$ . $\omega$ -Tetrabrom-m-xylyl mit Sodalösung (ASCHAN, HJELT, *Öf. F.* 30, 56). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 160°.

15. *2.5-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-hydrochinon, p-Xylohydrochinon, Hydrophloron*  $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_4(OH)_2$  (*S.* 915). *B.* Wurde neben anderen Produkten in geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von p-Xylol in 2n-Schwefelsäure in einem Bleitopf ohne Diaphragma erhalten (FICHTER, STOCKER, *B.* 47, 2018; F., RINDERSPACHER, *Helv.* 9, 1099). Durch Reduktion von 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4) mit  $SnCl_2$  in salzsaurer Lösung (KEHRMANN, STILLER, *B.* 45, 3348). — F: 217° (korr.) (BAMBERGER, BLANGEY, *A.* 384, 291).

3-Chlor-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol  $C_8H_9O_2Cl = (CH_3)_2C_6H_3Cl(OH)_2$  (*S.* 916). *B.* In sehr geringer Menge durch Einleiten von HCl in die Eisessig-Lösung von 2.4-Dimethylchinol und Erhitzen der Reaktionsflüssigkeit nach längerem Aufbewahren (BAMBERGER, REBER, *B.* 46, 803). — F: 148—149°.

3.6-Dibrom-2.5-diacetoxy-1.4-dimethyl-benzol  $C_{12}H_{14}O_6Br_2 = (CH_3)_2C_6H_3Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (*S.* 917). *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure auf Tribromdimethylchinitrol oder Salpetersäure-tribrom-dimethylchinitrol (aus 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol) (*S.* 245) (ZINCKE, BRETTWIESER, *B.* 44, 181, 184). — Nadeln (aus Eisessig). F: 218°.

16. *2.6-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-resorcin,  $\beta$ -Orctn*  $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_4(OH)_2$ .

Monomethyläther  $C_9H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 918). *B.* Aus 6-Amino-2-methoxy-1.4-dimethyl-benzol über das Diazoniumsalz (SONN, *B.* 49, 2591). — Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Wasser.

2.6-Dimercapto-1.4-dimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-dithioresorcin  $C_8H_{10}S_2 = (CH_3)_2C_6H_4(SH)_2$ . *B.* Durch Reduktion von p-Xylol-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid mit Zinn und Salzsäure (POLLAK, SCHADLER, *M.* 39, 145). — Flüssig.  $Kp_{11.5}$ : 145,5°.

2.6-Bis-methylmercapto-1.4-dimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-dithioresorcin-dimethyläther  $C_{10}H_{14}S_2 = (CH_3)_2C_6H_4(S \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Schütteln von 2.6-Dimercapto-1.4-dimethyl-benzol mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung (P., SCH., *M.* 39, 146). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 92—94°.

2.6-Bis-[2.4.6-trinitro-phenylmercapto]-1.4-dimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-dithioresorcin-dipikryläther  $C_{20}H_{14}O_{12}N_6S_2 = (CH_3)_2C_6H_4[S \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$ . *B.* Durch Erwärmen von 2.6-Dimercapto-1.4-dimethyl-benzol mit 2 Mol Pikrylchlorid in Alkohol (P., SCH., *M.* 39, 147). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 251—255°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Essigester.

2.6-Bis-acetylmercapto-1.4-dimethyl-benzol  $C_{12}H_{14}O_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_4(S \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Kochen von 2.6-Dimercapto-1.4-dimethyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (P., SCH., *M.* 39, 146). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 79,5° bis 82,5°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester.

2.5-Dimethyl-dithioresorcin-8.8-diessigsäure  $C_{12}H_{14}O_6S_2 = (CH_3)_2C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Durch Erwärmen von 2.6-Dimercapto-1.4-dimethyl-benzol mit Chloressigsäure in alkal. Lösung (P., SCH., *M.* 39, 146). — Nadeln (aus Wasser). F: 170,5—174,5°.

17. *1.4'-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, p-Xylylenglykol*  $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(CH_3)_2(OH)_2$  (*S.* 919). *B.* Beim Kochen von p-Xylylenbromid mit  $K_2CO_3$ -Lösung (BOUQUELOT,

<sup>1)</sup> Zur Konstitution der p-Xylol-disulfonsäure, aus der die folgenden Mercapto-Derivate hergestellt sind, vgl. nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] HOLLEMAN, *R.* 48, 1075.

LUDWIG, C. r. 159, 213). — Nadeln. Schmeckt bitter. F: 115–116°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt mit Glucose in wäbr. Aceton unter der Einw. von Emulsin p-Xylylenglykol- $\beta$ -monoglucosid (Syst. No. 2451).

Diäthyläther  $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Kochen von p-Xylylenbromid mit Kaliumäthylat in Alkohol (WISLICENUS, PENNDORF, B. 43, 1837). Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>734</sub>: 251–252°.

#### 4. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_2$ .

1. **2,3-Dioxy-1-propyl-benzol, 3-Propyl-brenzcatechin**  $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Beim Erhitzen von 2-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol mit 48%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 150° (KUROSAWA, B. 48, 1604). — Nadeln (aus Petroläther). F: 70–72°. — Mit  $FeCl_3$  entsteht in wäbr. Lösung erst eine braune Färbung, dann ein violett-schwarzer Niederschlag; die alkoh. Lösung färbt sich mit  $FeCl_3$  erst grün, dann schwarz. Wird durch Alkalien in wäbr. Lösung allmählich rot, in alkoh. Lösung erst grün, dann braun und schließlich bräunlichrot gefärbt. — Ruft auf der Haut Entzündung und Jucken hervor.

2-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol  $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Hydrieren von 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol in Gegenwart von Platinschwarz (KUROSAWA, B. 48, 1603). — Öl. Kp<sub>25</sub>: 144–146°.

2,3-Dimethoxy-1-propyl-benzol  $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Hydrieren von 2,3-Dimethoxy-1-allyl-benzol in Gegenwart von Platinschwarz (KUROSAWA, B. 48, 1604). — Öl. Kp<sub>25</sub>: 134–137°.

1,1'-x-Tribrom-2-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol  $C_{10}H_{11}O_2Br_3 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3Br(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol und Brom in Äther unter Kühlung (PAULY, v. BUTTLAR, A. 383, 284). — Blättchen (aus Petroläther). F: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

x-Nitro-2,3-dimethoxy-1-propyl-benzol  $C_{11}H_{15}O_4N = C_{11}H_{15}O_2 \cdot NO_2$ . B. Aus 2,3-Dimethoxy-1-propyl-benzol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bei 0° (KUROSAWA, B. 48, 1605). — Öl. Kp<sub>20</sub>: 185–186°. Krystallisiert bei monatelangem Aufbewahren teilweise in Nadeln vom Schmelzpunkt 32,5°.

x,x-Dinitro-2,3-dimethoxy-1-propyl-benzol  $C_{11}H_{14}O_6N_2 = C_{11}H_{14}O_2(NO_2)_2$ . B. Beim Erwärmen von x-Nitro-2,3-dimethoxy-1-propyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,4) oder von 2,3-Dimethoxy-1-propyl-benzol in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,52) (KUROSAWA, B. 48, 1605). — Gelbliche Tafeln. F: 91–91,5°.

2. **2,4-Dioxy-1-propyl-benzol, 4-Propyl-resorcin**  $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Durch Reduktion von 2,4-Dioxy-propiofenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, HODGE, Am. Soc. 35, 1020; SONN, B. 54, 773). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei 71°; wird durch Destillation unter vermindertem Druck wasserfrei und schmilzt dann bei 107–108° (unkorr.) (S.). Kp<sub>14-15</sub>: 172–174° (S.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (J., H.; S.). — Durch  $FeCl_3$  wird die wäbr. Lösung rotviolett, die alkoh. Lösung grüngelb gefärbt (S.).

3. **2,5-Dioxy-1-propyl-benzol, 2-Propyl-hydrochinon**  $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Durch Reduktion von 2,5-Dioxy-propiofenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, HODGE, Am. Soc. 35, 1020). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). F: 86°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol, heißem Wasser und Petroläther.

2,5-Dimethoxy-1-propyl-benzol  $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 920). B. Durch Reduktion von 2,5-Dimethoxy-propiofenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, HODGE, Am. Soc. 35, 1021). — Kp: 240–246°.

4. **3,4-Dioxy-1-propyl-benzol, 4-Propyl-brenzcatechin**  $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$  (S. 920). Die alkoh. Lösung färbt sich mit  $FeCl_3$  grün, mit Alkalien vorübergehend blau, dann rot (MAJIMA, B. 48, 1595; vgl. a. KUROSAWA, B. 48, 1605).

4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol, Cörolignol  $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 920). B. Entsteht bei der trocknen Destillation der Holzteile der Früchte von *Attalea excelsa* und findet sich daher in dem aus dem Holz der Urukuriuß erhaltenen Teer (FRANK, GNÄDINGER, C. 1911 I, 401). — Durch Hydrieren von Eugenol in Eisessig-Lösung in Gegenwart von Palladiumschwarz (MADINAVEITIA, BLANES, An. Españ. 10 [1912], 389). Durch Hydrieren von Eugenol oder Isoeugenol in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (FOURNIER, Bl. [4] 7, 27) oder in Gegenwart von feinverteiltem Nickel unter erhöhtem Druck



bei 92° (IPATJEW, *Ж.* 45, 1831; *B.* 46, 3591), bei 60—80° (Eugenol) bezw. bei gewöhnlicher Temperatur (Isoeugenol) (BROCHET, BAUER, *C. r.* 159, 192; *Bl.* [4] 17, 54).

**3.4-Dimethoxy-1-propyl-benzol**  $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 920). *B.* Durch Reduktion von 3.4-Dimethoxy-propiofenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, HODGE, *Am. Soc.* 35, 1022). Durch Hydrieren von 3.4-Dimethoxy-1-allyl-benzol bei 95° unter 60 Atmosphären Druck in Gegenwart eines Nickelkatalysators (IPATJEW, *Ж.* 45, 1832; *B.* 46, 3591). — Kp: 246—247° (J., H.); Kp<sub>763</sub>: 244—245° (I.). D<sub>20</sub>: 1,0105 (I.). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von Nickel bei 200—210° unter 60 Atm. Wasserstoffdruck 3 (oder 4)-Methoxy-1-propyl-cyclohexan (I.).

**1<sup>1</sup>,1<sup>2</sup>-Dibrom-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol**, Isoeugenolmethyläther-dibromid  $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 921). *B.* Aus Isoeugenolmethyläther und Brom in Ligroin (MANNICH, *Ar.* 248, 151). — F: 101°.

**6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol**  $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 924). Läßt sich nach KUROSAWA (*B.* 48, 1605) nicht weiter nitrieren.

**5. 3.5-Dioxy-1-propyl-benzol, 5-Propyl-resorcin, Divarin**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ . *B.* Beim Kochen von Divarsäure (Syst. No. 1108) mit Wasser oder Alkalien (HESSE, *J. pr.* [2] 83, 39). Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf Divaricinsäure (Syst. No. 1108) oder von Jodwasserstoffsäure oder Kalilauge auf Divaricinsäure (Syst. No. 1108) (H.). — Rötliche Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Äther), wasserfreie Nadeln (aus Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei 44°, wasserfrei bei 82°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig, löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Die rötlichen Lösungen in Kalilauge und Ammoniak färben sich an der Luft dunkelrot. Die alkoh. Lösung wird durch wenig FeCl<sub>3</sub> violett, durch wenig Chlorkalk bläulich-blutrot gefärbt. Beim Lösen in Vanillin-Schwefelsäure entsteht eine kirschrote Färbung, dann ein kirschroter Niederschlag.

**3.5-Diacetoxy-1-propyl-benzol, Diacetyldivarin**  $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erwärmen von Divarin mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf 85° (HESSE, *J. pr.* [2] 83, 41). — Schuppen. F: 12—15°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser.

**6. 3.1<sup>1</sup>-Dioxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[3-oxy-phenyl]-carbinol, α-[3-Oxy-phenyl]-propylalkohol**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Durch Umsetzen von m-Oxy-benzaldehyd mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (v. AUWERS, *A.* 413, 306 Anm.). — Prismen (aus Wasser) oder Nadeln (aus Benzol). F: 107°. Kp<sub>3</sub>: 177°. Destilliert unzersetzt bei gewöhnlichem Druck. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Benzol. — Die wäbr. Lösung gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine blauviolette Färbung.

**7. 4.1<sup>1</sup>-Dioxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, α-[4-Oxy-phenyl]-propylalkohol**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**4-Methoxy-1<sup>2</sup>-acetoxy-1-propyl-benzol**  $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 926). *B.* Durch Kochen von α-Dimethylamino-α-[4-methoxy-phenyl]-propan mit Essigsäureanhydrid (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] 15, 171). — Kp: 255—265°.

*S.* 926, Z. 31 v. o. statt „Kp<sub>30</sub>: 56°“ lies „Kp<sub>30</sub>: 156°“.

**8. 2.1<sup>2</sup>-Dioxy-1-propyl-benzol, γ-[2-Oxy-phenyl]-propylalkohol**  $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (*S.* 928). Sehr zähflüssiges, gelbliches Öl. Kp<sub>12</sub>: 177—179° (v. AUWERS, *A.* 415, 152). D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,1258. n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,5512; n<sub>D</sub><sup>16</sup>: 1,556; n<sub>D</sub><sup>17</sup>: 1,5681; n<sub>D</sub><sup>18</sup>: 1,5788. Schwer löslich in Wasser. — Gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine blauviolette Färbung.

**9. 4.1<sup>2</sup>-Dioxy-1-propyl-benzol, γ-[4-Oxy-phenyl]-propylalkohol**  $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Man kocht 1<sup>2</sup>-Chlor-4-oxy-1-propyl-benzol mit Eisessig und Natriumacetat und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Alkalilauge (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* 45, 2513). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Schmeckt schwach bitter. F: 55°. Leicht löslich in Wasser. Löslich in warmer konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe. — Besitzt eine sehr schwache blutdrucksenkende Wirkung. — Die wäbr. Lösung färbt sich mit FeCl<sub>3</sub> indigoblau. Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

**10. 1<sup>1</sup>,1<sup>2</sup>-Dioxy-1-propyl-benzol, α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykol, α,β-Dioxy-α-phenyl-propan**  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

a) Niedrigschmelzende Form (*S.* 928). *B.* [Man kocht 1<sup>1</sup>,1<sup>2</sup>-Dibrom-1-propyl-benzol . . . . *B.* 17, 709]; vgl. ZINCKE, ZAHN, *B.* 43, 851; daneben erhält man in kleinerer

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] SONN, SCHEFFLER, *B.* 57, 959; MAUTNER, *J. pr.* [2] 108, 275.

Menge die hochschmelzende Form und Propenylbenzol (Zi., ZA.). — Tafeln (aus Äther + wenig Benzin). F: 56—57°. — Wird durch  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{KMnO}_4$  zu Benzaldehyd und Acetaldehyd oxydiert (Zi., ZA.). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,36) je nach den Bedingungen Methylbenzoyl-carbinol (Zi., ZA.; v. AUWERS, B. 50, 1180) oder Methylphenylglyoxal (Zi., ZA.). Gibt mit Benzoesäureanhydrid bei 150—160° vorwiegend das Dibenzoat der niedrigschmelzenden Form und in geringerer Menge das Dibenzoat der hochschmelzenden Form des  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenyl-äthylenglykols. Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Phenylacetone. Gibt beim Verreiben mit  $\text{PBr}_3$  1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dibrom-1-propylbenzol.

b) Hochschmelzende Form (S. 928). B. (Bei 3—4 stdg. Kochen . . . B. 17, 710); vgl. ZINCKE, ZAHN, B. 43, 852; daneben erhält man eine kleinere Menge niedrigschmelzende Form und Propenylbenzol (Zi., ZA.). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Trimethyl- $[\beta$ -oxy- $\alpha$ -phenyl-propyl]-ammoniumhydroxyd in wäßr. Lösung (EMDE, RUNNE, B. 43, 1729; vgl. RABE, HALLENLEBEN, B. 43, 2623 Anm. 2). — F: 92—93° (Zi., ZA.; RA., HA.), 93° bis 94° (E., RU.). — Verhält sich gegen Oxydationsmittel wie die niedrigschmelzende Form (Zi., ZA.). Liefert beim Verreiben mit  $\text{PBr}_3$  1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dibrom-1-propylbenzol (Zi., ZA.). Gibt mit Benzoesäureanhydrid bei 150—160° hauptsächlich das Dibenzoat der hochschmelzenden Form und in kleinerer Menge das Dibenzoat der niedrigschmelzenden Form des  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenyl-äthylenglykols (Zi., ZA.).

11. **1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dioxy-1-propyl-benzol,  $\alpha$ -Phenyl-trimethylenglykol,  $\alpha$ , $\gamma$ -Dioxy- $\alpha$ -phenyl-propan**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dimethoxy-1-propyl-benzol,  $\alpha$ , $\gamma$ -Dimethoxy- $\alpha$ -phenyl-propan  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Hydrieren von 1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dimethoxy-1-propenylbenzol in Methanol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (STRAUS, BERKOW, A. 401, 155). Durch Kochen von 1<sup>3</sup>-Chlor-1<sup>1</sup>-methoxy-1-propyl-benzol mit Natriummethylat in Methanol (Str., B., A. 401, 158). — Flüssig.  $\text{Kp}_{13}$ : 89—91°;  $\text{Kp}_{15}$ : 94—95°;  $\text{Kp}$ : 215—217° (geringe Zers.).  $D_4^{20}$ : 0,983.

1<sup>2</sup>-Jod-1<sup>1</sup>-oxy-1<sup>2</sup>-methoxy-1-propyl-benzol  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{I} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHI} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Behandeln von Methyl-cinnamyl-äther in feuchtem Äther mit Jod und Quecksilberoxyd bei Zimmertemperatur; die Reaktion wird durch Sonnenlicht beschleunigt (BEAUFOR, Bl. [4] 13, 351). — Wurde nicht rein erhalten. Blaßgelbe, sirupöse Flüssigkeit. Ist im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar.  $D^{20}$ : 1,50. — Gibt in äther. Lösung mit festem Kaliumhydroxyd  $\gamma$ -Methoxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ , $\beta$ -propylenoxyd.

1<sup>2</sup>-Jod-1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-dimethoxy-1-propyl-benzol  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{I} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CHI} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Einw. von Jod und Quecksilberoxyd auf Methyl-cinnamyl-äther in methylalkoholischer Lösung (BEAUFOR, Bl. [4] 11, 651; 13, 354). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{15}$ : 160—161°;  $\text{Kp}_{20}$ : 166—167°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.  $D^{20}$ : 1,507. — Färbt sich am Licht allmählich gelb. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dimethoxy-1-propenyl-benzol (BEAUFOR; vgl. STRAUS, BERKOW, A. 401, 127 Anm.).

1<sup>2</sup>-Jod-1<sup>2</sup>-methoxy-1<sup>1</sup>-äthoxy-1-propyl-benzol  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{I} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHI} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Methyl-cinnamyl-äther in Alkohol bei der Einw. von Jod und Quecksilberoxyd (BEAUFOR, Bl. [4] 11, 651; 13, 358). — Sirupöse, angenehm riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{15}$ : 164—165°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.  $D^{20}$ : 1,4568. — Färbt sich am Licht und an der Luft allmählich. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1<sup>2</sup>-Methoxy-1<sup>1</sup>-äthoxy-1-propenyl-benzol.

12. **1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dioxy-1-propyl-benzol, Benzyl-äthylenglykol,  $\beta$ , $\gamma$ -Dioxy- $\alpha$ -phenyl-propan**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

1<sup>2</sup>-Oxy-1<sup>1</sup>-phenoxy-1-propyl-benzol  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Durch Einw. von  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$  auf  $\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ , $\beta$ -propylenoxyd (FOURNEAU, C. 1910 I, 1134). — Blättchen (aus Benzol). F: 91—92°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther.

13. **3.1<sup>1</sup>-Dioxy-1-isopropyl-benzol, Dimethyl-[3-oxy-phenyl]-carbinol,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[3-oxy-phenyl]-propan**  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . B. Aus 3-Oxy-benzoesäureester und  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgI}$  in Äther (v. AUWERS, A. 413, 305). — Prismen (aus Wasser oder Benzol). F: 105—106°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Gibt in wäßr. Lösung mit  $\text{FeCl}_3$  eine blaue Färbung.

14. **1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dioxy-1-isopropyl-benzol (?),  $\beta$ -Phenyl-trimethylenglykol (?),  $\alpha$ , $\gamma$ -Dioxy- $\beta$ -phenyl-propan (?)**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$  (?). B. Neben anderen Produkten durch Umsetzen von Styrol mit Polyoxymethylen in Eisessig + konz. Schwefelsäure unterhalb 40° und Verseifen des entstandenen Diacetats (S. 450) (PRINS, C. 1919 III, 1001; 1920 I, 424; vgl. a. C. 1918 I, 169). — Viscose Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{13}$ : 176° (P., C. 1919 III, 1001; P., Priv.-Mitt.).  $D_4^{20}$ : 1,1161.  $n_D^{20}$ : 1,5427.

Diacetat  $C_{12}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (?). B. s. im vorhergehenden Artikel. —  $Kp_{13}$ : 162—164° (F., *J.* 1919 III, 1001; 1920 I, 424; P., Priv.-Mitt.).

15. **2<sup>1</sup>.2<sup>2</sup>-Dioxy-1-methyl-2-äthyl-benzol, o-Tolyl-äthylenglykol**  $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**2<sup>1</sup>.2<sup>2</sup>-Diäthoxy-1-methyl-2-äthyl-benzol, o-Tolyl-äthylenglykoldiäthyläther**  $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthoxyacetal und o-Tolylmagnesiumjodid bei 145—155° (SPÄTH, *M.* 36, 8). — Wurde nicht rein erhalten.  $Kp_9$ : 119—121°. — Liefert beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure o-Tolyl-acetaldehyd.

16. **4<sup>1</sup>.4<sup>2</sup>-Dioxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, p-Tolyl-äthylenglykol**  $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**4<sup>1</sup>.4<sup>2</sup>-Diäthoxy-1-methyl-4-äthyl-benzol, p-Tolyl-äthylenglykoldiäthyläther**  $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von Äthoxyacetal mit p-Tolylmagnesiumbromid auf 110—200° (SPÄTH, *M.* 36, 9). —  $Kp_{10}$ : 120—122°. — Liefert mit verd. Schwefelsäure p-Tolyl-acetaldehyd.

17. **2.5<sup>1</sup>-Dioxy-1.3.5-trimethyl-benzol**  $C_9H_{12}O_2 = HO \cdot CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3)_3 \cdot OH$ . S. 941, Z. 22 v. u. statt „[2.6-dibrom-acetoxy-3.5-di-“ lies „[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-di“.

## 5. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2$ .

1. **1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dioxy-1-butyl-benzol, α-Methyl-α'-phenyl-trimethylenglykol, α,γ-Dioxy-α-phenyl-butan**  $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (S. 943). B. Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Benzoylaceton mit Natrium und Alkohol (BAUER, *C. r.* 154, 1093). —  $Kp_{13}$ : 168—169°.

2. **4.1<sup>1</sup>-Dioxy-1-sek.-butyl-benzol, Methyl-äthyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-butan**  $C_{10}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

α,α-Dibrom-β-acetoxy-β-[2.3.5-tribrom-4-acetoxy-phenyl]-butan, 2.3.5.1<sup>11</sup>.1<sup>11</sup>. Pentabrom-4.1<sup>1</sup>-diacetoxy-1-[1<sup>1</sup>-methoxy-propyl]-benzol  $C_{14}H_{13}O_4Br_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6HBr_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CHBr_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 943) von ZINCKE, GOLDEMANN (*A.* 362, 214) ist wahrscheinlich α,α,γ-Tribrom-β-acetoxy-β-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-butan (ZINCKE, *A.* 388, 298).

α,α-Dibrom-β-acetoxy-β-[2.3.5.6-tetrabrom-4-acetoxy-phenyl]-butan, 2.3.5.6.1<sup>11</sup>.1<sup>11</sup>-Hexabrom-4.1<sup>1</sup>-diacetoxy-1-[1<sup>1</sup>-methoxy-propyl]-benzol  $C_{14}H_{13}O_4Br_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6HBr_4 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CHBr_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 943) von ZINCKE, GOLDEMANN (*A.* 362, 214) ist wahrscheinlich α,α,γ,γ-Tetrabrom-β-acetoxy-β-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-butan (ZINCKE, *A.* 388, 298).

3. **β,γ-Dioxy-β-phenyl-butan**  $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ .

β-Oxy-γ-äthoxy-β-phenyl-butan  $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$ . Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Acetophenon (Syst. No. 639).

4. **1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dioxy-1-isobutyl-benzol, α,α-Dimethyl-α'-phenyl-äthylenglykol, α,β-Dioxy-β-methyl-α-phenyl-propan**  $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (vgl. S. 943). Links-drehende Form. B. Aus links-drehendem Mandelsäuremethylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (Mc KENZIE, WREN, *Soc.* 97, 481). — Krystalle (aus Petroläther). F: 33,5—35°;  $[\alpha]_D^{25}$ : —21,6° (in Aceton; c = 2,7). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben, beim Erwärmen tritt starke Fluoreszenz auf.

5. **1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dioxy-1-tert.-butyl-benzol, α,γ-Dioxy-β-methyl-β-phenyl-propan, β-Methyl-β-phenyl-trimethylenglykol**  $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Aus α-Phenyl-propionaldehyd und Formaldehyd in Gegenwart von Kalilauge (FRANKE, *M.* 34, 1907). — Tafeln (aus Alkohol). F: 75°.  $Kp_{75}$ : 295—296°;  $Kp_{13}$ : 165°. — Gibt mit  $PBr_3$  bei 45° im Rohr 1<sup>1</sup>.1<sup>2</sup>-Dibrom-1-tert.-butyl-benzol.

Diacetat  $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Dicke Flüssigkeit.  $Kp_{16}$ : 175° (FRANKE, *M.* 34, 1907).

6. **2.3<sup>1</sup>-Dioxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, Dimethyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol, β-Oxy-β-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-propan**  $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)(CH_2)_2 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von 3,5 Mol  $CH_3$  MgI auf 2-Oxy-3-methyl-benzoesäuremethylester (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] 7, 375; vgl. BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] 7, 331). — Krystalle (aus Benzol). F: 75,5°.  $Kp_{14}$ : 140—144° (korr.). — Gibt bei der Destillation unter

gewöhnlichem Druck bezw. beim Kochen mit Acetanhydrid 2-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol bezw. dessen Acetat.

**Dimethyl-[2-methoxy-3-methyl-phenyl]-carbinol**  $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Durch Umsetzen von 2-Methoxy-3-methyl-benzoesäuremethylester mit 2,5 Mol  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 334). — Zäh Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp_{14}$ : 131—132° (korr.);  $Kp$ : 239—243° (Zers.).  $D^{20}$ : 1,0542;  $D^{15}$ : 1,0420.  $n_D^{20}$ : 1,5215. — Spaltet bei der Destillation unter Atmosphärendruck teilweise, bei 12-stdg. Kochen mit Acetanhydrid quantitativ Wasser ab unter Bildung von 2-Methoxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol.

**3<sup>1</sup>-Jod-3<sup>1</sup>-oxy-2-methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol**  $C_{11}H_{16}O_2I = CH_3 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)(CH_2I) \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Jod und Quecksilberoxyd auf 2-Methoxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol in wasserhaltigem Äther (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 421). — Ist sehr unbeständig. Gibt bei der Behandlung mit  $AgNO_3$  2-Methoxy-1-methyl-3-acetonyl-benzol, bei der Einw. von feuchtem Silberoxyd außerdem 3<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>-Dioxy-2-methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol.

**7. 4,3<sup>1</sup>-Dioxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, Dimethyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan**  $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 945). B. Durch Einw. von 3,5 Mol  $CH_3 \cdot MgI$  auf 6-Oxy-3-methyl-benzoesäuremethylester (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 379). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther).  $F$ : 81°.  $Kp_{14}$ : 144—148° (korr.). — Liefert bei der Destillation unter Atmosphärendruck 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol (G.; v. AUWERS, A. 413, 304), beim Kochen mit Acetanhydrid das Acetat dieser Verbindung (G.).

**Dimethyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-carbinol**  $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Durch Umsetzen von 6-Methoxy-3-methyl-benzoesäuremethylester mit 2,5 Mol  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 337). — Ziemlich zähe, angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{14}$ : 134—136° (korr.);  $Kp$ : 242—248° (Zers.).  $D^{20}$ : 1,0440;  $D^{15}$ : 1,0321.  $n_D^{20}$ : 1,5209. — Spaltet beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, vollständiger beim Kochen mit Acetanhydrid Wasser ab unter Bildung von 4-Methoxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol.

**3<sup>1</sup>-Jod-3<sup>1</sup>-oxy-4-methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol**  $C_{11}H_{16}O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)(CH_2I) \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Jod und Quecksilberoxyd auf 4-Methoxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol in wasserhaltigem Äther (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 425). — Liefert bei der Einw. von  $AgNO_3$  4-Methoxy-1-methyl-3-acetonyl-benzol.

**8. 6,3<sup>1</sup>-Dioxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, Dimethyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan**  $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .

**$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan**  $C_{10}H_8O_2Br_4 = CH_3 \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot C(CHBr)_2 \cdot OH$ . B. Durch Behandeln von 5-Brom-1-methyl-3-[ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrabrom-isopropyliden]-cyclohexadien-(1,4)-on-(6) in Eisessig mit rauchender Schwefelsäure (ZINCKE, A. 400, 38). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Benzin).  $F$ : 126°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Benzin.

**$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan**  $C_{11}H_{10}O_2Br_4 = CH_3 \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot C(CHBr)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Erwärmen von 5-Brom-1-methyl-3-[ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrabrom-isopropyliden]-cyclohexadien-(1,4)-on-(6) oder von  $\alpha,\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -Pentabrom- $\beta$ -[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan mit Methanol und wenig konz. Schwefelsäure (ZINCKE, A. 400, 40). — Prismen (aus Benzin).  $F$ : 100—101°. Schwer löslich in Benzin, sonst leicht löslich.

**$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -[5-brom-4-acetoxy-3-methyl-phenyl]-propan**  $C_{13}H_{12}O_4Br_4 = CH_3 \cdot C_6H_2Br(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CHBr)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, A. 400, 41). — Tafeln oder Säulen (aus Alkohol).  $F$ : 163°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und kaltem Eisessig.

**$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -acetoxy- $\beta$ -[5-brom-4-acetoxy-3-methyl-phenyl]-propan**  $C_{14}H_{14}O_4Br_4 = CH_3 \cdot C_6H_2Br(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CHBr)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan oder von 5-Brom-1-methyl-3-[ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrabrom-isopropyliden]-cyclohexadien-(1,4)-on-(6) mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, A. 400, 39). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig).  $F$ : 160—161°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, heißem Alkohol und heißem Eisessig.

**9. 2,3-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2,3-Dioxy-p-cymol, 3-Methyl-6-isopropyl-brenzcatechin**  $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Monobrom-buccocampher (Syst. No. 667) durch Erhitzen auf 130° oder durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und Verseifen des entstandenen Diacetyl-derivats mit Wasser bei 150° (CUSMANO, R. A. L. [5] 28 II, 33; vgl. a. WALLACH, A. 418, 39).

— Prismen (aus Petroläther). F: 49°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in kaltem Wasser. — Wird durch Luftsaurestoff in wäBr. Lösung, rascher in alkal. Lösung, zu Oxythymochinon oxydiert. Gibt in alkoh. Lösung mit  $FeCl_3$  eine grüne, in wäBr. Lösung mit Anilin eine blauviolette Färbung. — Das Bis-phenylurethan schmilzt bei 170°.

10. **2,5-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2,5-Dioxy-p-cymol, Thymohydrochinon**  $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 945). B. Bei der elektrolytischen Oxydation von Thymol in verd. Schwefelsäure an Bleianoden, neben anderen Produkten (FICHTER, STOCKER, B. 47, 2018). — F: 139,5° (F., St.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 190–200° p-Menthandiol-(2,5); daneben entsteht in geringer Menge ein Öl, dessen Fraktion  $Kp_{15}$ : 80–100° mit Semicarbazid eine Verbindung  $C_{12}H_{22}O_2N_2$  (Krystalle aus Alkohol; schmilzt unter Zersetzung bei 243–244°) liefert (HENDERSON, SUTHERLAND, Soc. 97, 1618).

11. **3,4-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Dimethyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-carbinol,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -(2-oxy-4-methyl-phenyl)-propan**  $C_{15}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 946). B. Durch Einw. von 3,5 Mol  $CH_3 \cdot MgI$  auf 2-Oxy-4-methyl-benzoesäuremethylester (GUILLAUMIN, Bl. [4] 7, 377). — Krystalle (aus Benzol). F: 64°.  $Kp_{14}$ : 140–143° (korr.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Spaltet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid Wasser ab unter Bildung von 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol bzw. dessen Acetat.

Verbindung  $C_{20}H_{24}O_3$  (S. 946). B. Durch Erhitzen einer in der Kälte mit  $HCl$  gesättigten Lösung von m-Kresol in Aceton im Einschlußrohr auf 100° oder durch Zusatz von etwas  $POCl_3$  zu einer Lösung von m-Kresol in Aceton und Erhitzen auf dem Wasserbad (ZINCKE, GAEBEL, A. 388, 304). — Ist dimorph; krystallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 132°, aus Äther, Eisessig oder Benzin in Tafeln vom Schmelzpunkt 126°; die niedrigschmelzende Form läßt sich durch Schmelzen oder Impfen in die höherschmelzende Form umwandeln. Beide Formen sind leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 320–350° Propan(?), m-Kresol und eine Verbindung  $C_{10}H_{14}O$  (s. u.). Gibt mit Chlor in Chloroform bei Gegenwart von Eisen eine Verbindung  $C_{20}H_{20}O_2Br_2$  (s. u.), mit Brom in Eisessig eine Verbindung  $C_{20}H_{20}O_2Br_2$  (s. u.), mit Brom in Chloroform bei Gegenwart von Eisen eine Verbindung  $C_{20}H_{18}O_2Br_2$  (s. u.). Verhalten bei der Einw. von Chlor in Eisessig sowie bei der Einw. von  $PCl_5$ : Z., G.

Verbindung  $C_{20}H_{18}O_2Br_2$  (s. u.). B. Aus der Verbindung  $C_{20}H_{24}O_3$  und Chlor in Chloroform bei Gegenwart von Eisen (Z., G., A. 388, 306). — Prismen (aus Eisessig). F: 208°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich in Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Benzol.

Verbindung  $C_{20}H_{20}O_2Br_2$  (s. u.). B. Aus der Verbindung  $C_{20}H_{24}O_3$  und Brom in Eisessig (Z., G., A. 388, 308). — Nadeln. F: 190°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Eisessig und Benzol.

Verbindung  $C_{20}H_{18}O_2Br_2$  (s. u.). B. Aus der Verbindung  $C_{20}H_{24}O_3$  und Brom in Chloroform bei Gegenwart von Eisen (Z., G., A. 388, 308). — Prismen. F: 252°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Verbindung  $C_{10}H_{14}O$ . B. Beim Erhitzen der Verbindung  $C_{20}H_{24}O_3$  mit Zinkstaub auf 320–350° (Z., G., A. 388, 309). — Dickes Öl.  $Kp$ : 230–240°. — Reagiert nicht mit verd. Salpetersäure. Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Oxalsäure. Wird durch Chromschwefelsäure vollständig verbrannt.

12.  **$\alpha,\alpha$ -Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol(?)**  $C_{10}H_{14}O_2$  aus Dihydrocarvon s. bei diesem, Syst. No. 617.

13. **2,5-Dioxy-1,3-diäthyl-benzol, 2,6-Diäthyl-hydrochinon**  $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3 \cdot CH_2)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Durch Erwärmen von 2,6-Diäthyl-benzochinon-(1,4) mit  $SO_2$ -haltigem Wasser (HENDERSON, BOYD, Soc. 97, 1665). — Krystalle (aus Äther). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in Wasser. — Alkalische Lösungen färben sich an der Luft braun. Wird in wäBr. Lösung durch  $FeCl_3$  zu 2,6-Diäthyl-benzochinon-(1,4) oxydiert.

14. **4,4'-Dioxy-1,2-dimethyl-4-äthyl-benzol, [3,4-Dimethyl-phenyl]-äthylglykol**  $C_{16}H_{20}O_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ .

4'-Oxy-4'-methoxy-1,2-dimethyl-4-äthyl-benzol  $C_{16}H_{20}O_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Man setzt die Magnesiumverbindung aus 4-Brom-1,2-dimethyl-benzol in Äther mit Chloracetaldehyd um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natriummethylat in Methanol (SPÄTH, M. 86, 10). —  $Kp_{16}$ : 144–149°. — Liefert beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure 3,4-Dimethyl-phenylacetaldehyd.

6. Dioxy-Verbindungen  $C_{11}H_{16}O_2$ .

1. **1.1'-Dioxy-1-isoamyl-benzol**,  $\beta,\delta$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\delta$ -phenyl-butan  $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .

a) Rechtsdrehende Form. B. Aus rechtsdrehendem  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-methylester und Methylmagnesiumjodid (Mc KENZIE, MARTIN, *Soc.* 103, 115). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 70—71°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol, Aceton und Äther.  $[\alpha]_D^{25} = +56,8^\circ$  (in Aceton;  $c = 4,5$ );  $[\alpha]_D^{25} = +72,3^\circ$  (in Benzol;  $c = 3,7$ ).

b) Linksdrehende Form. B. Aus linksdrehendem  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-methylester und Methylmagnesiumjodid (Mc KENZIE, MARTIN, *Soc.* 103, 115). — F: 70—71°.  $[\alpha]_D^{25} = -57,1^\circ$  (in Aceton;  $c = 4,7$ ),  $-72,3^\circ$  (in Benzol;  $c = 3,7$ ).

c) Inakt. Form. B. Aus inakt.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-methylester und Methylmagnesiumjodid (Mc KENZIE, MARTIN, *Soc.* 103, 115). — Rechtwinklige Krystalle (aus Petroläther oder Alkohol).

2. **1.1'-Dioxy-1-isoamyl-benzol**,  $\beta,\gamma$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\delta$ -phenyl-butan,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -benzyl-äthylenglykol  $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . Linksdrehende Form. B. Aus linksdrehendem  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-methylester und Methylmagnesiumjodid (Mc KENZIE, MARTIN, *Soc.* 103, 117). — Prismen (aus Petroläther). F: 73—74°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} = -70,8^\circ$  (in Aceton;  $c = 3,4$ ),  $-67,6^\circ$  (in Benzol;  $c = 2,9$ ). — Die gelbbraune Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün.

3.  **$\alpha,\gamma$ -Dioxy- $\gamma$ -phenyl-pentan**  $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

$\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -äthoxy- $\gamma$ -phenyl-pentan  $C_{11}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch Umsetzen von  $\beta$ -Äthoxy-propiofenon mit  $C_2H_5 \cdot MgBr$  (REYNOLDS, *Am.* 44, 322). — Flüssigkeit.  $Kp_{24} = 151^\circ$ .

4.  **$\beta,\gamma$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -phenyl-butan**, Trimethyl-phenyl-äthylenglykol  $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus Trimethyl-phenyl-äthlenoxyd durch Schütteln mit angesäuertem Wasser (LEPIN, *Ж.* 44, 1181; *C.* 1912 II, 2081). — Nadeln (aus Petroläther). F: 84°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Acetophenon.

5. **4-Oxy-1-[ $\gamma$ -oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl-propyl]-benzol**,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -[4-oxy-phenyl]-propylalkohol,  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -[4-oxy-phenyl]-propan  $C_{11}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

$\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -[4-methoxy-phenyl]-propylalkohol,  $\gamma$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-propan  $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von Dimethyl-anisyl-acetamid mit Natrium und Alkohol (HALLER, BAUER, *C. r.* 153, 27; *A. ch.* [9] 9, 24). — Unangenehm riechende Krystalle. F: 50°.

6. **Oxymethyl-äthyl-p-tolyl-carbinol**,  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\beta$ -p-tolyl-butan,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -p-tolyl-äthylenglykol  $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ .

Äthoxymethyl-äthyl-p-tolyl-carbinol,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -äthoxy- $\beta$ -p-tolyl-butan  $C_{12}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthoxymethyl-p-tolyl-keton und Äthylmagnesiumbromid in Äther (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] 25, 271). — Gibt mit 2 Mol wasserfreier Oxalsäure bei 120° Äthyl-p-tolyl-acetaldehyd.

7. **4.4'-Dioxy-1-methyl-4-isobutyl-benzol**,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -p-tolyl-äthylenglykol  $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Durch Umsetzen von 4-Methyl-mandelsäure-methylester mit  $CH_3 \cdot MgI$  (v. AUWERS, *B.* 49, 2406). — Prismen (aus Petroläther). F: 56,5—57,5°.  $Kp_{14} = 168^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Dimethyl-p-tolyl-acetaldehyd.

7. Dioxy-Verbindungen  $C_{12}H_{18}O_2$ .

1. **2-Oxy-1-methyl-3-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -äthyl-propyl]-benzol**, Diäthyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol,  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -[2-oxy-3-methyl-phenyl]-pentan  $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . B. Durch Umsetzen von 2-Oxy-3-methylbenzoesäure-methylester mit 3 Mol  $C_2H_5 \cdot MgBr$  in Äther (BERLITZER, *M.* 36, 194). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Acetat des  $\gamma$ -[2-Oxy-3-methyl-phenyl]- $\beta$ -amylens.

2. **4-Oxy-1-methyl-3-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -äthyl-propyl]-benzol, Diäthyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol,  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -[6-oxy-3-methyl-phenyl]-pentan**  $C_{15}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . B. Durch Umsetzen von 6-Oxy-3-methyl-benzoesäuremethylester mit 4 Mol  $C_2H_5 \cdot MgBr$  in Äther (BERLITZER, *M.* 36, 203). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 81–82°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Acetat des  $\gamma$ -[6-Oxy-3-methyl-phenyl]- $\beta$ -amylens.

3. **1,4-Dioxy-1,4-diisopropyl-benzol, 1,4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzol**  $C_{15}H_{20}O_2 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus Terephthalsäure-dimethylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (BOGERT, HARRIS, *Am. Soc.* 41, 1680). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 142,4–142,9° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig und Alkohol. — Gibt bei der Destillation mit  $KHSO_4$  unter vermindertem Druck bei 150–160° 1,4-Diisopropenyl-benzol.

8. **[ $\beta$ -Dioxy- $\gamma$ -äthyl-amyl]-benzol,  $\alpha\alpha$ -Diäthyl- $\alpha'$ -benzyl-äthylen-glykol,  $\beta\gamma$ -Dioxy- $\gamma$ -äthyl- $\alpha$ -phenyl-pentan**  $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . Rechtsdrehende Form. B. Aus rechtsdrehendem  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester und Äthylmagnesiumjodid (MO KENZIE, MARTIN, *Soc.* 103, 118). — Nadeln (aus Petroläther). F: 74–75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, schwer löslich in kaltem Petroläther.  $[\alpha]_D^{25}$ : +58,7° (in Aceton;  $c = 2,5$ ), +45,5° (in Benzol;  $c = 2,7$ ). Ist stark triboluminescent. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert.

## 9. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{20}O_2$ .

1. **2-Oxy-1-methyl-3-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -propyl-butyl]-benzol, Dipropyl-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol,  $\delta$ -Oxy- $\delta$ -[2-oxy-3-methyl-phenyl]-heptan**  $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Umsetzen von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-methylester mit 3 Mol Propylmagnesiumbromid in Äther (BERLITZER, *M.* 36, 196). — Prismen. F: 157°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Acetat des  $\delta$ -[2-Oxy-3-methyl-phenyl]- $\gamma$ -heptylens.

2. **4-Oxy-1-methyl-3-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -propyl-butyl]-benzol, Dipropyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol,  $\delta$ -Oxy- $\delta$ -[6-oxy-3-methyl-phenyl]-heptan**  $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Umsetzen von 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-methylester mit Propylmagnesiumbromid in Äther (BERLITZER, *M.* 36, 204). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzin). F: 84–85°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Acetat des  $\delta$ -[6-Oxy-3-methyl-phenyl]- $\gamma$ -heptylens.

3. **Diäthyl-[2-( $\alpha$ -oxy-propyl)-phenyl]-carbinol,  $\omega\omega\omega'$ -Triäthyl-o-xylylenglykol**  $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus o-Phthalaldehydsäure und überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Anisol bei 140° (SIMONIS, REMMERT, *B.* 47, 2309). — Niederschmelzende Nadeln.  $Kp_{10}$ : 173°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig 1,1,3-Triäthyl-phthalan. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

Monoacetat  $C_{16}H_{24}O_3 = C_{14}H_{20}O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von  $\omega\omega\omega'$ -Triäthyl-o-xylylenglykol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SIMONIS, REMMERT, *B.* 47, 2309). — Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ : 171°.

4. **Diäthyl-[3-( $\alpha$ -oxy-propyl)-phenyl]-carbinol,  $\omega\omega\omega'$ -Triäthyl-m-xylylenglykol**  $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Isophthalaldehydsäure und Äthylmagnesiumbromid in Anisol bei 140° (SIMONIS, REMMERT, *B.* 47, 2310). — Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 174–177°. — Gibt beim Aufbewahren mit HBr in Eisessig im Dunkeln Diäthyl-[3-( $\alpha$ -brom-propyl)-phenyl]-carbinol. Gibt mit konz. Schwefelsäure ein rotbraunes Harz.

Monoacetat  $C_{16}H_{24}O_3 = C_{14}H_{20}O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 178–180° (SIMONIS, REMMERT, *B.* 47, 2310).

5. **Diäthyl-[4-( $\alpha$ -oxy-propyl)-phenyl]-carbinol,  $\omega\omega\omega'$ -Triäthyl-p-xylylenglykol**  $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Terephthalaldehydsäure und Äthylmagnesiumbromid in Anisol bei 140° (SIMONIS, REMMERT, *B.* 47, 2311). — Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ : 186°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt



beim Aufbewahren mit HBr in Eisessig im Dunkeln Diäthyl-[4-( $\alpha$ -brom-propyl)-phenyl]-carbinol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine braunrote Färbung.

**Monoacetat**  $C_{16}H_{24}O_3 = C_{14}H_{21}O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Flüssigkeit.  $Kp_{14}$ :  $191^\circ$  (SIMONIS, REMBERT, B. 47, 2311).

6. **Bis - [1 - oxy - cyclohexyl] - acetylen**  $C_{14}H_{22}O_2 =$   
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ | CH_2 \end{array} CH_2 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ | CH_2 \end{array} C(OH) \cdot C \cdot C \cdot (HO)C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ | CH_2 \end{array} CH_2$ . B. Durch Umsetzen von Cyclohexanon mit Acetylendimagnesiumjodid (JOZITSCH, Z. 38, 658) oder Acetylendimagnesiumbromid (DUPONT, A. ch. [8] 30, 498). — Krystalle (aus  $CCl_4$ ). F:  $102^\circ$  (J.; D.). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, Bl. [4] 11, 640; A. ch. [8] 29, 230. — Lagert sich beim Behandeln mit verd.  $HgSO_4$ -Lösung in 3-Oxo-2.5-di-pentamethylen-tetrahydrofuran (Syst. No. 2461) um (D., C. r. 153, 276; A. ch. [8] 30, 543). — Wird durch konz. Schwefelsäure gelb gefärbt (D., C. r. 158, 716).

# 10. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{26}O_2$ .

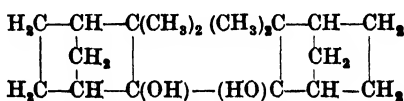
1. **Bis - [1 - oxy - cycloheptyl] - acetylen**  $C_{16}H_{26}O_2 =$   
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ | CH_2 \end{array} CH_2 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ | CH_2 \end{array} C(OH) \cdot C \cdot C \cdot (HO)C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ | CH_2 \end{array} CH_2$ . B. Durch Umsetzen von Suberon mit Acetylendimagnesiumjodid (JOZITSCH, Z. 38, 658). — F:  $76-78^\circ$ .

2. **Bis - [1 - oxy - 3 - methyl - cyclohexyl] - acetylen**  $C_{16}H_{26}O_2 =$   
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ | CH_2 \end{array} CH_2 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ | CH_2 \end{array} C(OH) \cdot C \cdot C \cdot (HO)C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ | CH_2 \end{array} CH_2$ . B. Durch Umsetzen von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Acetylendimagnesiumbromid (JOZITSCH, Z. 35, 1273). — F:  $83-85^\circ$ .

# 11. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{30}O_2$ .

1. **1.1' - Dioxy - 3.3.5.3'.5' - hexamethyl - di - [cyclohexen - (5) - yl - (1)]**  
 $C_{18}H_{30}O_2 = H_2C \begin{array}{c} \diagup C(CH_3)_2 \diagdown \\ | C(CH_3)_2 \end{array} CH_2 \begin{array}{c} \diagup C(CH_3)_2 \diagdown \\ | C(CH_3)_2 \end{array} C(OH) \cdot (HO)C \begin{array}{c} \diagup C(CH_3)_2 \diagdown \\ | C(CH_3)_2 \end{array} CH_2$ . B. Durch Schütteln von Isophoron mit Natriumamalgam in 50%igem Methanol (HESS, MUNDERLOH, B. 51, 383). — Krystalle (aus Aceton). F:  $162^\circ$ .

2. **Camphenilopinakon**  $C_{18}H_{30}O_2$ , s. nebenstehende Formel (S. 952). Zur Einheitlichkeit vgl. KOMPPA, HINTIKKA, A. 387, 300. — B. Neben Camphenilol bei der Reduktion von Camphenilol mit Natrium und Alkohol (K., H., A. 387, 299). — Harte Tafeln (aus Chloroform). F:  $146^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Äther, schwer in Ligroin und Alkohol, löslich in heißem Chloroform.



# 12. Dioxy-Verbindungen $C_{30}H_{34}O_2$ .

1. **2.5-Dioxy-1-tetradecyl-benzol, Tetradecyl-hydrochinon**  $C_{30}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**Dimethyläther**  $C_{32}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion von n-Tridecyl-[2.5-dimethoxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, KOHMANN, Am. Soc. 36, 1267). — Nadeln (aus Petroläther). F:  $65^\circ$ .  $Kp_{25-35}$ :  $260-275^\circ$ . Sehr leicht löslich in kaltem Äther und Petroläther, sehr wenig in kaltem Alkohol.

2. **3.4-Dioxy-1-tetradecyl-benzol, 4-Tetradecyl-brenzcatechin**  $C_{30}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Durch Reduktion von n-Tridecyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MAJIMA, NAKAMURA, B. 48, 1601). F:  $84^\circ$ . — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton-Lösung Tetradecan-carbonsäure-(1). — Die alkoh. Lösung färbt sich mit  $FeCl_3$  grün, mit Alkalien vorübergehend blau, dann rot (M., B. 48, 1596).

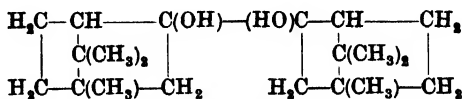
3. **4-Dimethoxy-1-tetradecyl-benzol, 4-Tetradecyl-veratrol**  $C_{32}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Hydrieren von  $\alpha$ -[3.4-Dimethoxy-phenyl]- $\alpha$ -tetradecylen in Äther in Gegenwart von Platin (MAJIMA, NAKAMURA, B. 48, 4092). Durch Reduktion von n-Undecyl-[3.4-dimethoxy- $\beta$ -phenäthyl]-keton (M., N., B. 48, 1602) oder von n-Tridecyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-keton (M., N., B. 48, 4092; JOHNSON, KOHMANN, Am. Soc. 36, 1265) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure. — Krystalle (aus Alkohol). F:  $49-50^\circ$  (M., N.,

B. 46, 1492), 47—48° (M., N., B. 48, 1602), 47—49° (J., K.). Existiert nach J., K. noch in einer bei 37—38,5° schmelzenden Modifikation; vgl. dagegen M., N., B. 48, 1599, 1602.

**x-Nitro-3.4-dimethoxy-1-tetradecyl-benzol** vom Schmelzpunkt: 67—67,5°  $C_{21}H_{37}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_{10}H_{21} \cdot NO_2$ . B. Aus 3.4-Dimethoxy-1-tetradecyl-benzol und Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig (MAJIMA, NAKAMURA, B. 46, 1602). — F: 67—67,5°.

**x-Nitro-3.4-dimethoxy-1-tetradecyl-benzol** vom Schmelzpunkt: 91—93°  $C_{21}H_{37}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_{10}H_{21} \cdot NO_2$ . B. Durch Erwärmen von 3.4-Dimethoxy-1-tetradecyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,42) (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* 36, 1268). — Blättchen (aus Petroläther). F: 91—93°.

3. **Epicampherpinakon**  $C_{20}H_{34}O_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben 1-Epicamphocarbonsäure und Epiborneol durch Erhitzen von 1-Epicampher mit Natrium in Äther unter gleichzeitigem Einleiten von  $CO_2$  und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (BREDT, PERKIN, *Soc.* 103, 2213; *J. pr.* [2] 89, 244). — Nadeln (aus Petroläther). F: 256—257°.



### 13. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{38}O_2$ .

1. **2.3-Dioxy-1-pentadecyl-benzol, 3-Pentadecyl-brenzcatechin, „Hydrourushiol“**  $C_{21}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot C_6H_4(OH)_2$ . Zur Konstitution vgl. MAJIMA, TAHARA, B. 46, 1606. — B. Durch Hydrieren von Urushiol (Syst. No. 4745) in Alkohol oder Äther in Gegenwart von Platinmohr (MAJIMA, B. 46, 2728; M., NAKAMURA, B. 46, 4082). — Nadeln (aus Xylol oder Petroläther). F: 58,5—59°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, heißem Petroläther und Benzol. — Gibt beim Destillieren oder beim Erhitzen auf 350—400° im Rohr Brenzcatechin (M., N., B. 46, 4088). Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in wäßr. Aceton Palmitinsäure und wenig Oxalsäure (M., N.). — Färbt sich in alkoh. Lösung mit  $FeCl_3$  erst grün und gibt dann einen schwarzen Niederschlag; mit Alkalien gibt die alkoh. Lösung erst eine grüne, dann eine rote Färbung (M., B. 46, 2728; vgl. B. 46, 1596). —  $PbC_{21}H_{34}O_2$ . Weißer Niederschlag. Färbt sich an der Luft bläulich (M., N., B. 46, 4083).

**2.3-Dimethoxy-1-pentadecyl-benzol, „Hydrourushiol-dimethyläther“**  $C_{23}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Hydrieren von Urushiol-dimethyläther in Alkohol in Gegenwart von Platinmohr (MAJIMA, B. 46, 2729). Durch Kochen von Dodecyl-[2.3-dimethoxy- $\beta$ -phenäthyl]-keton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MAJIMA, TAHARA, B. 46, 1609). — Prismen (aus Alkohol oder Methanol). F: 36—37°.

**2.3-Diacetoxy-1-pentadecyl-benzol, „Hydrourushiol-diacetat“**  $C_{25}H_{40}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Hydrieren von Urushiol-diacetat in Alkohol in Gegenwart von Platinmohr (MAJIMA, B. 46, 2729). — Platten (aus Methanol). F: 50—51°.

**x-Brom-2.3-diacetoxy-1-pentadecyl-benzol**  $C_{25}H_{38}O_4Br = C_{21}H_{33}Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Bromieren von Hydrourushiol in  $CS_2$  mit 1 Mol Brom und Kochen des Reaktionsproduktes mit Essigsäureanhydrid (MAJIMA, NAKAMURA, B. 46, 4084). — Krystalle (aus Methanol). F: 35—43°.

**x.x-Dibrom-2.3-dioxy-1-pentadecyl-benzol**  $C_{21}H_{34}O_2Br_2 = C_{21}H_{33}Br_2(OH)_2$ . B. Aus Hydrourushiol und 2 Mol Brom in  $CS_2$ -Lösung (MAJIMA, NAKAMURA, B. 46, 4084). — Braunes Pulver (aus Petroläther). F: 60—66°.

**x-Nitro-2.3-dimethoxy-1-pentadecyl-benzol**  $C_{23}H_{38}O_4N = C_{21}H_{33}(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von Hydrourushiol-dimethyläther mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig-Lösung (MAJIMA, NAKAMURA, B. 46, 4084). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72—73°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, sowie in Alkohol und Eisessig in der Wärme.

**x.x-Dinitro-2.3-dioxy-1-pentadecyl-benzol**  $C_{21}H_{34}O_4N_2 = C_{21}H_{33}(NO_2)_2(OH)_2$ . B. Durch Kochen von x.x-Dinitro-2 (oder 3)-oxy-3 (oder 2)-acetoxy-1-pentadecyl-benzol mit konz. Salzsäure in Alkohol (MAJIMA, NAKAMURA, B. 46, 4087). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 122—122,5°. — Die äther. Lösung färbt sich mit Natronlauge dunkelbraun, mit  $FeCl_3$  bläulich grün.

**x.x-Dinitro-2.3-dimethoxy-1-pentadecyl-benzol**  $C_{23}H_{38}O_6N_2 = C_{21}H_{33}(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von x-Nitro-2.3-dimethoxy-1-pentadecyl-benzol mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (MAJIMA, NAKAMURA, B. 46, 4085). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 83°. — Färbt sich allmählich gelb.

**x.x-Dinitro-2 (oder 3)-oxy-3 (oder 2)-acetoxy-1-pentadecyl-benzol**  $C_{23}H_{38}O_7N_2 = C_{21}H_{33}(NO_2)_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Erwärmen von Hydrourushiol-diacetat mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure auf 50° (MAJIMA, NAKAMURA, B. 46, 4086). — Fast farblose Nadeln (aus Methanol). F: 69—70,5°. — Die alkoh. Lösung

färbt sich bei Zusatz von  $FeCl_3$  grün. —  $KC_{23}H_{35}O_7N_2$ . Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Alkohol.

**x-x-Dinitro-2,3-diacetoxy-1-pentadecyl-benzol**  $C_{35}H_{38}O_6N_2 = C_{21}H_{23}(NO_2)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen der Monoacetylverbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MAJIMA, NAKAMURA, B. 46, 4087). — Bräunliche Krystallkörner (aus Methanol). F: 72,5—73,5°.

**2. 3,4-Dioxy-1-pentadecyl-benzol, 4-Pentadecyl-brenzcatechin**  $C_{31}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Durch Kochen von Tetradecyl-[3,4-dioxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MAJIMA, NAKAMURA, B. 46, 1599). Durch Erhitzen von 3,4-Dimethoxy-1-pentadecyl-benzol mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) im Rohr auf 180—190° (M., N.). — Blättchen (aus Xylol). F: 91°. — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton Palmitinsäure. — Die alkoh. Lösung färbt sich mit  $FeCl_3$  grün, mit Alkalien vorübergehend grün und dann allmählich rot.

**3,4-Dimethoxy-1-pentadecyl-benzol**  $C_{28}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von Tetradecyl-[3,4-dimethoxy-phenyl]-keton (MAJIMA, NAKAMURA, B. 46, 4093) oder von Dodecyl-[3,4-dimethoxy-β-phenäthyl]-keton (M., N., B. 46, 1600) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure. — Blättchen. F: 50—51°.  $Kp_{0,5-0,8}$ : 185—195°. — Gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) im Rohr auf 180—190° 3,4-Dioxy-1-pentadecyl-benzol.

**x-Nitro-3,4-dimethoxy-1-pentadecyl-benzol**  $C_{33}H_{38}O_4N = C_{21}H_{23}(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von 3,4-Dimethoxy-1-pentadecyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig (MAJIMA, NAKAMURA, B. 46, 1601). — Gelbliche Nadeln. F: 70—71°.

#### 14. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{38}O_2$ .

**1. 3,4-Dioxy-1-hexadecyl-benzol, 4-Hexadecyl-brenzcatechin**  $C_{28}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**3,4-Dimethoxy-1-hexadecyl-benzol**  $C_{26}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion von Pentadecyl-[3,4-dimethoxy-phenyl]-keton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (JOHNSON, KOHMANN, Am. Soc. 36, 1264; MAJIMA, NAKAMURA, B. 46, 4094). — Platten (aus Alkohol). F: 56—57° (M., N.), 55° (J., K.).  $Kp_{0,5}$ : 190—200° (M., N.).

**2. Bis-[1-oxy-5-methyl-2-isopropyl-cyclohexyl]-acetylen**  $C_{22}H_{38}O_2 = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \\ CH(CH_3) \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot C \cdot C \cdot (HO)C < \begin{smallmatrix} CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \\ CH(CH_3) \end{smallmatrix} > CH_3$ . B. Durch Umsetzen von Menthon mit Acetylendimagnesiumbromid (JOZITSCH, ZK. 34, 243). — F: 101—103°.

**15. α,ζ-Dioxy-α,α,ζ-teracyclohexyl-hexan**  $C_{30}H_{54}O_2 = (C_6H_{11})_2C(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot C(OH)(C_6H_{11})_2$ . B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Cyclohexylmagnesiumchlorid auf Adipinsäurediäthylester (BOUVET, Bl. [4] 17, 215). — Krystalle (aus Benzol). F: 158°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

### 4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$ .

#### 1. Dioxy-Verbindungen $C_8H_8O_2$ .

**1. 2,5-Dioxy-1-vinyl-benzol, 2,5-Dioxy-styrol, Vinyl-hydrochinon**  $C_8H_8O_2 = CH_2 : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**1-Nitro-2,5-dimethoxy-1-vinyl-benzol, ω-Nitro-2,5-dimethoxy-styrol**  $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf eine Lösung von 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd und Nitromethan in wenig Alkohol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (KAUFFMANN, B. 50, 635). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin. Fluoresciert in festem Zustande und in Lösung.

**2. 3,4-Dioxy-1-vinyl-benzol, 3,4-Dioxy-styrol, 4-Vinyl-brenzcatechin**  $C_8H_8O_2 = CH_2 : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**3,4-Dimethoxy-1-vinyl-benzol, 3,4-Dimethoxy-styrol**  $C_{10}H_{11}O_2 = CH_2 : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 954). B. Durch 3-stdg. Kochen von 1-Chlor-3,4-dimethoxy-1-äthyl-benzol mit trockenem Pyridin (MANNICH, Ar. 248, 142). —  $Kp_2$ : 122—125°. — Polymerisiert sich unter dem Einfluß von Salzsäure. Gibt mit Brom in  $CS_2$  3,4-Dimethoxy-styrol Dibromid.

**1<sup>a</sup>-Brom-3.4-dimethoxy-1-vinyl-benzol,  $\omega$ -Brom-3.4-dimethoxy-styrol**  $C_{10}H_{11}O_2Br = CHBr:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Destillation von 1<sup>a</sup>-Brom-3.4.1<sup>a</sup>-trimethoxy-1-äthyl-benzol unter vermindertem Druck (MANNICH, *Ar.* 248, 148). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65°. — Gibt mit Brom in Chloroform 1<sup>a</sup>.1<sup>a</sup>.1<sup>a</sup>-Tribrom-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol.

**1<sup>a</sup>-Nitro-3.4-dioxy-1-vinyl-benzol,  $\omega$ -Nitro-3.4-dioxy-styrol**  $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Durch Einw. von Nitromethan und überschüssigem Alkali auf 3.4-Dibenzoyloxy-benzaldehyd oder durch vorsichtiges Verseifen von 1<sup>a</sup>-Nitro-3.4-dibenzoyloxy-1-vinyl-benzol mit alkoh. Kalilauge (ROSENMUND, *B.* 46, 1044; D. R. P. 247817; *C.* 1912 II, 209; *Frdd.* 11, 1016). Durch Verseifen von 1<sup>a</sup>-Nitro-3.4-bis-(carbäthoxy-oxy)-1-vinyl-benzol (*R.*, *B.* 46, 1044). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 155—157°. Zersetzt sich bei 160°.

**1<sup>a</sup>-Nitro-4-oxy-3-methoxy-1-vinyl-benzol,  $\omega$ -Nitro-4-oxy-3-methoxy-styrol**  $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 954). B. Durch Umsetzen von 1 Tl. 3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd mit 1 Tl. Nitromethan und 2 Tln. Natriummethylat und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (ROSENMUND, D. R. P. 247817; *C.* 1912 II, 209; *Frdd.* 11, 1016). Durch Erwärmen von 1<sup>a</sup>-Nitro-3-methoxy-4-benzoyloxy-1-vinyl-benzol mit alkoh. Kalilauge (*R.*, *B.* 46, 1041). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160—164°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther, schwer in Wasser mit gelber Farbe. — Die wäßr. Lösung wird durch Spuren von Alkalien rot gefärbt.

**1<sup>a</sup>-Nitro-3.4-dimethoxy-1-vinyl-benzol,  $\omega$ -Nitro-3.4-dimethoxy-styrol**  $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Umsetzen von 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd mit Nitromethan und alkoh. Kalilauge und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (ROSENMUND, *B.* 43, 3415; D. R. P. 244321; *C.* 1912 I, 961; *Frdd.* 10, 1236). — Gelbe Blättchen. F: 140°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig das Oxim des 3.4-Dimethoxy-phenylacetaldehyds, bei anschließender Einw. von 3%igem Natriumamalgam  $\beta$ -[3.4-Dimethoxy-phenyl]-äthylamin (*R.*, MANNICH, JACOBSON, D. R. P. 247906; *C.* 1912 II, 213; *Frdd.* 11, 1014). Gibt mit Natriummethylat in Methanol 1<sup>a</sup>-Nitro-3.4.1<sup>a</sup>-trimethoxy-1-äthyl-benzol (*R.*, D. R. P. 244321).

**1<sup>a</sup>-Nitro-3-methoxy-4-(carbäthoxy-oxy)-1-vinyl-benzol**  $C_{12}H_{13}O_5N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch Umsetzen von 3-Methoxy-4-(carbäthoxy-oxy)-benzaldehyd mit Nitromethan und Natriummethylat und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (ROSENMUND, *B.* 46, 1042). — Gelb. F: 125°. Schwer löslich in Alkohol.

**1<sup>a</sup>-Nitro-3.4-bis-(carbäthoxy-oxy)-1-vinyl-benzol**  $C_{14}H_{15}O_6N = O_2N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Umsetzen von 3.4-Bis-(carbäthoxy-oxy)-benzaldehyd mit Nitromethan und Natriummethylat und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (ROSENMUND, *B.* 46, 1043). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 72°.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$ .

**1. 2.3-Dioxy-1-propenyl-benzol, 3-Propenyl-brenzcatechin**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

Tetramolekulares 3-Propenyl-brenzcatechin ( $C_9H_{10}O_2$ )<sub>4</sub>. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Äther bestimmt. — B. Durch Umsetzen von 2.3-Dioxy-benzaldehyd mit  $C_2H_5 \cdot MgI$  in Äther und Erhitzen des Reaktionsproduktes im Vakuum auf 150—190° (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* 383, 285). — Dunkelroter Firnis (aus Alkohol, Äther oder Aceton) oder bräunliches Pulver (aus Benzol). Erweicht gegen 95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich schwer in heißem Benzol. — Gibt bei starkem Erhitzen Brenzcatechin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.

**2-Oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol**  $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Umsetzen von 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd mit Äthylmagnesiumjodid oder besser mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck auf 150—170° (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* 383, 282; CLAISEN, EISELE, *A.* 401, 53; vgl. DOUETTEAU, *Bl.* [4] 11, 655). Durch Erhitzen von 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol mit 2 Tln. KOH und 1 Tl. Wasser auf 170° (CL., EL., *A.* 401, 52). — Schwach nach Nelken und Anis riechende Nadeln (aus Ligroin, Benzin oder Benzol). F: 81° (P., v. B.), 78° (CL., EL.), 74—75° (D.).  $Kp_{15}$ : 137—140° (P., v. B.);  $Kp_{16}$ : 147—148° (D.);  $Kp_{760}$ : 267—268° (CL., EL.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin, Petroläther und Wasser (P., v. B.). Ist mäßig flüchtig mit Wasserdampf (P., v. B.). — Gibt mit Brom in Äther unter Kühlung 1<sup>a</sup>.1<sup>a</sup>.x-Tribrom-2-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (P., v. B.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelrote (CL., EL.; P., v. B.), mit  $FeCl_3$  je nach der Konzentration eine blaue, grüne oder grünbraune Färbung (CL., EL.).

**2.3-Dimethoxy-1-propenyl-benzol**  $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Destillation von 1<sup>1</sup>-Oxy-2.3-dimethoxy-1-propyl-benzol unter gewöhnlichem Druck (DOUETTEAU, *Bl.* [4] 11, 656). — Kp: 248—250°. D<sup>20</sup>: 1,0612.

**2.4-Dioxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-resorcin**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**1<sup>1</sup>-Nitro-2.4-dimethoxy-1-propenyl-benzol, 2.4-Dimethoxy-1-[β-nitro-propenyl]-benzol**  $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C(NO_2) : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und Nitroäthan in Gegenwart von Äthylamin bei gewöhnlicher Temperatur (KAUFFMANN, *B.* 52, 1431). — Gelbe Krystalle. F: 79°.

**3. 2.5-Dioxy-1-propenyl-benzol, Propenyl-hydrochinon**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**1<sup>1</sup>-Nitro-2.5-dimethoxy-1-propenyl-benzol, 2.5-Dimethoxy-1-[β-nitro-propenyl]-benzol**  $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C(NO_2) : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von Nitroäthan auf 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd in Gegenwart von Äthylamin bei gewöhnlicher Temperatur (KAUFFMANN, *B.* 50, 635). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 75°. Schwer löslich in Ligroin, sonst im allgemeinen löslich. Fluoresciert in festem Zustande und in Lösung.

**4. 3.4-Dioxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-brenzcatechin**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**4-Oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenol**  $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 955). V. Im äther. Öl der Blüten von *Michelia champaca* (BROOKS, *Am. Soc.* 33, 1764; vgl. BACON, *C.* 1911 I, 147). — Kp<sub>760</sub>: ca. 266°; Kp<sub>80</sub>: 147,2°; Kp<sub>10</sub>: 131,8°; Kp<sub>5</sub>: 118,0° (C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 301); Kp<sub>14</sub>: 140—142° (FOURNIER, *Bl.* [4] 7, 27). D<sup>20</sup>: 1,0797 (DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* 18, 186). Viscosität bei 25°: 0,2672 g/cmsec (D., H.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5668; n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,5739; n<sub>D</sub><sup>10</sup>: 1,5924 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 28, 216). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] 19, 43, 50. Magnetische Doppelbrechung: C., M. — Dichte und Viscosität von Lösungen in Isoamylacetat: D., H. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, GLENDINNING, *Soc.* 99, 453. Einfluß dünner, auf Wasser ausgebreiteter Schichten auf die Potentialdifferenz zwischen Wasser und Luft: GUYOT, *C. r.* 159, 311. Beeinflussung photochemischer Reaktionen durch Isoeugenol: KÜMMEL, *C.* 1910 II, 1184. — Isoeugenol gibt beim Behandeln mit 1<sup>0</sup>/igem Ozon in Hexan oder Essigester Isoeugenol-ozonid (S. 460) (HARRIES, HAARMANN, *B.* 48, 36). Die Oxydation von Isoeugenol durch Ozon in heißem Eisessig nach OTTO (*A. ch.* [7] 13, 121; OTTO, VERLEY, *D. R. P.* 97620; *C.* 1898 II, 693; *Frdl.* 4, 1280) liefert bei Anwendung von 1<sup>0</sup>/igem Ozon Vanillin in einer Ausbeute von höchstens 38% der Theorie; stärkeres Ozon verringert die Ausbeute beträchtlich (H., H., *B.* 48, 32; WIRT, *B.* 48, 232); die Ausbeute an Vanillin kann auf 71% der Theorie gesteigert werden, wenn man das isolierte Isoeugenolozonid mit Zinkstaub und Eisessig reduziert (H., H.<sup>1</sup>). Fast quantitativ wird Isoeugenol zu Vanillin durch wäßr. OsO<sub>4</sub>-Lösung (HOFMANN, *B.* 45, 3336) oder in essigsaurer Lösung durch Luftsauerstoff bei 50—60° bei gleichzeitiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (GENTHE & Co., *D. R. P.* 224071; *C.* 1910 II, 513; *Frdl.* 9, 1130) oxydiert. In geringer Ausbeute entsteht Vanillin beim Einleiten von Sauerstoff in die Eisessig-Lösung von Isoeugenol (HARRIES, HAARMANN, *B.* 48, 37). Isoeugenol gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in absol. Äther (FOURNIER, *Bl.* [4] 7, 27) oder in Gegenwart von Nickel unter Druck bei 95° (IPATJEV, *Ж.* 45, 1831; *B.* 46, 3591) oder auch bei gewöhnlicher Temperatur (BROCHET, BAUER, *C. r.* 159, 192; *Bl.* [4] 17, 55) 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol. Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform-Lösung bei 25°: ABATI, *G.* 40 II, 92. Isoeugenol wird durch 85%ige Schwefelsäure bei 0° zu einem harten Harz polymerisiert (BROOKS, HUMPHREY, *Am. Soc.* 40, 825). Wärmetönung der Reaktion mit Pikrinsäure: VANZETTI, *R. A. L.* [5] 22 I, 108.

Verbindung von Isoeugenol mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{10}H_{12}O_2 \cdot N_3 = C_{10}H_{12}O_2 + C_6H_3(NO_2)_3$ . Hellrote Nadeln. F: 70° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 213). — Wird beim Lösen in die Komponenten gespalten.

Diisoeugenol  $C_{20}H_{24}O_4 = C_{20}H_{22}O_2(OH)_2$  (*S.* 955). *Darst.* {Eine Lösung von 100 g Isoeugenol in 250 cm<sup>3</sup> Alkohol .... *G.* 39 I, 205; vgl. PUXEDDU, *R. A. L.* [5] 21 I, 43}. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 10 g Isoeugenol und 5 g FeCl<sub>3</sub> in 80 cm<sup>3</sup> absol. Äther (P., *G.* 43 I, 130). — F: 180°.

<sup>1</sup>) Vgl. hierzu auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] BRINER, PATRY, DE LUSERNA, *Helv.* 7, 62.

Isoeugenolozonid  $C_{11}H_{14}O_5$ . B. Durch Einleiten eines 1%igen Ozon-Stromes in eine Lösung von Isoeugenol in Hexan oder Äthylacetat (HARRIES, HAARMANN, B. 48, 36). — Öl (aus Essigester + Petroläther). — Ist wenig explosiv. Die Lösung in Äther gibt beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig Vanillin.

**3.4-Dimethoxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenolmethyläther, Methylisoeugenol**  $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$  (S. 958). V. Im ätherischen Öl einer javanischen Cymbopogon-Art (HOFMANN, C. 1919 III, 886). — Zur Darstellung aus Isoeugenol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung vgl. MANNICH, Ar. 248, 151. — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform-Lösung bei 25°: ABATI, G. 40 II, 92. — Verbindung von Isoeugenolmethyläther mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $C_{17}H_{17}O_6N_3 = C_{11}H_{14}O_2 + C_6H_3(NO_2)_3$ . Hellrote Tafeln. F: 69–70° (SUDBOROUGH, BEARD, Soc. 99, 214).

S. 956, Z. 24 v. u. statt „917“ lies „916“.

Bis-[isoeugenolmethyläther] vom Schmelzpunkt 106°  $C_{22}H_{28}O_4$  (S. 957). B. Man fügt zu der alkoh. Lösung von Isoeugenolmethyläther rauchende Salzsäure und setzt die Lösung dem Sonnenlicht aus (PUXEDDU, R. A. L. [5] 21 I, 44).

**3-Methoxy-4-äthoxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenoläthyläther**  $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 957). Gibt in essigsaurer Lösung mit  $KNO_3$  in der Kälte Methyl-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4038) (PUXEDDU, R. A. L. [5] 21 I, 46; G. 48 I, 134).

Bis-[isoeugenoläthyläther]  $C_{26}H_{34}O_4$  (S. 957). B. Aus Isoeugenoläthyläther in salzsäurehaltigem Alkohol bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht (PUXEDDU, R. A. L. [5] 21 I, 45). — Gibt mit Brom in Äther ein Monobromderivat  $C_{24}H_{31}O_4Br$  (s. u.) (P., R. A. L. [5] 21 I, 129).

Brom-bis-[isoeugenoläthyläther]  $C_{26}H_{31}O_4Br$ . B. Durch Einw. von Brom auf Bis-[isoeugenoläthyläther] in Äther unter Kühlung (P., R. A. L. [5] 21 I, 129). — Grüngelbe Rhomben (aus Äther). F: 118°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

**3-Methoxy-4-propyloxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenolpropyläther**  $C_{15}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (S. 957). B. Durch Erwärmen von Isoeugenol mit Propyljodid und Natrium in Propylalkohol (PUXEDDU, R. A. L. [5] 21 I, 45). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 54°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt beim Belichten der salzsäuren alkoholischen Lösung Bis-[isoeugenolpropyläther] (s. u.).

Bis-[isoeugenolpropyläther]  $C_{30}H_{38}O_4$ . B. Aus Isoeugenolpropyläther in salzsäurer alkoholischer Lösung im Sonnenlicht (P., R. A. L. [5] 21 I, 45). — Prismatische Nadeln. F: 94°. Löslich in Äther und Benzol.

**3-Methoxy-4-acetoxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenolacetat**  $C_{15}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 958). Rhombisch (BLASS, Z. Kr. 48, 40). — Gibt beim Behandeln mit 1%igem Ozon in Essigester-Lösung ein Ozonid  $C_{15}H_{14}O_5(?)$  (s. u.) (HARRIES, HAARMANN, B. 48, 38).

Ozonid des Isoeugenolacetats  $C_{15}H_{14}O_5(?)$ . B. Durch Behandeln von Isoeugenolacetat mit 1%igem Ozon in Essigester-Lösung (HARRIES, HAARMANN, B. 48, 38). — Kristallinische Masse. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig eine geringe Menge Acetylvanillinsäure.

**3.4-Diacetoxy-1-propenyl-benzol**  $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (S. 958). S. 958, Z. 28 v. u. statt „4-Oxy-3-methoxymethyl-1-propenyl-benzol“ lies „4-Oxy-3-methoxy-methoxy-1-propenyl-benzol“.

**3-Methoxy-4-isovaleryloxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenolisovalerianat**  $C_{19}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isoeugenol und Isovalerylchlorid (EINHORN, C. 1916 I, 208). — Nach Bananen riechendes Öl.  $Kp_{748}$ : 220° bis 226°.

Chlorameisensäure-[3-methoxy-4-propenyl-phenylester], Isoeugenolkohlensäurechlorid  $C_{11}H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot COCl$ . B. Aus Isoeugenol und Phosgen in Benzol in Gegenwart von Chinolin (EINHORN, D. R. P. 224108; C. 1910 II, 518; Frl. 10, 1088). — Öl.  $Kp_{15}$ : 155–157°.

**1<sup>2</sup>-Nitro-3.4-dimethoxy-1-propenyl-benzol, 3.4-Dimethoxy-1-[β-nitro-propenyl]-benzol**  $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C(NO_2) : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 960). B. Durch Aufbewahren von 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd mit Nitroäthan in Gegenwart von Äthylamin (KAUFFMANN, B. 53, 1431). — Bläugelbe, schwach fluoreszierende Krystalle (aus Alkohol). F: 73°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Pyridin, ziemlich leicht in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther und  $CCl_4$ , schwer in Ligroin.

**5. 1<sup>2</sup>.1<sup>2</sup>-Dioxy-1-propenyl-benzol, α,γ-Dioxy-α-phenyl-α-propylen**  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CH_2 \cdot OH$  ist desmotrop mit β-Oxy-propionphenon, Syst. No. 748.

**1<sup>1</sup>,3-Dimethoxy-1-propenyl-benzol**  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ .

a) Präparat von Straus, Berkow. *B.* Durch Kochen von 1<sup>1</sup>-Chlor-1<sup>3</sup>-methoxy-1-propenyl-benzol mit verdünnter methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (STRAUS, BERKOW, *A.* 401, 127, 153). — Flüssigkeit.  $K_{p_{11}}$ : 100–102°.  $D_4^{20}$ : 1,0412. — Liefert beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidem Palladium 1<sup>1</sup>,3<sup>4</sup>-Dimethoxy-1-propyl-benzol. Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure kein Vinyl-phenyl-keton. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine braungelbe Färbung.

b) Präparat von Beaufour. *B.* Durch Kochen von 1<sup>1</sup>-Jod-1<sup>1</sup>,3-dimethoxy-1-propenyl-benzol mit alkoh. Kalilauge (BEAUFOUR, *Bl.* [4] 13, 355). — Stark riechende Flüssigkeit.  $K_{p_{13}}$ : 128–129°;  $K_{p_{700}}$ : 243°.  $D_4^{20}$ : 1,0483. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Vinyl-phenyl-keton.

**1<sup>3</sup>-Methoxy-1<sup>1</sup>-äthoxy-1-propenyl-benzol**  $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von 1<sup>1</sup>-Jod-1<sup>3</sup>-methoxy-1<sup>1</sup>-äthoxy-1-propenyl-benzol mit alkoh. Kalilauge (BEAUFOUR, *Bl.* [4] 13, 358). —  $K_{p_{15}}$ : 137–139°.  $D_4^{20}$ : 1,0428.

**6. 2,3-Dioxy-1-allyl-benzol, 3-Allyl-brenzcatechin**  $C_9H_{10}O_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol**  $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Guajacolallyl-äther auf 230° (CLAISEN, *B.* 45, 3161; CL., EISLEB, *A.* 401, 50, 52). Durch Erhitzen von 3-Methoxy-2-allyloxy-benzaldehyd bis auf 210° (CL., EL., *A.* 401, 112, 114 Anm. 1) oder von 3-Methoxy-2-allyloxy-benzoesäure über 110° (CL., *A.* 418, 117). — Nach Nelken riechendes Öl.  $K_{p_{700}}$ : 250–251° (CL., *A.* 418, 117);  $K_{p_{13}}$ : 122° (CL., *B.* 45, 3161);  $K_p$ : 115° (CL., EL.).  $D_4^{20}$ : 1,071 (CL., *B.* 45, 3162). — Gibt beim Erhitzen mit 2 Tln. KOH und 1 Tl. Wasser auf 170° 2-Oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol (CL., EL., *A.* 401, 52). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz 2-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (KUROSAWA, *B.* 48, 1603). — Das Phenylurethan schmilzt bei 101°, das p-Nitro-benzoat bei 97° (CL., *B.* 45, 3162).

**2,3-Dimethoxy-1-allyl-benzol**  $C_{11}H_{14}O_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erwärmen von 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol mit Dimethylsulfat und alkoh. Natrium-äthylat-Lösung (KUROSAWA, *B.* 48, 1604). —  $K_{p_{20}}$ : 139–146°. — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von Platinschwarz 2,3-Dimethoxy-1-propyl-benzol.

**3-Methoxy-2-allyloxy-1-allyl-benzol**  $C_{13}H_{16}O_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 : CH : CH_2$ . *B.* Durch Kochen von 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol mit Allylbromid und  $K_2CO_3$  in Aceton (CLAISEN, EISLEB, *A.* 401, 29, 55). — Öl.  $K_{p_{10}}$ : 128°.  $D_4^{20}$ : 1,016. — Gibt beim Erhitzen auf 230° 4-Oxy-5-methoxy-1,3-diallyl-benzol.

**3-Methoxy-2-acetoxy-1-allyl-benzol**  $C_{13}H_{14}O_3 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Behandeln von 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure in der Kälte (MAJIMA, TAHARA, *B.* 48, 1610). — Öl.  $K_{p_{15}}$ : 146° bis 148°. — Einw. von Ozon: M., T.

**7. 3,4-Dioxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin**  $C_9H_{10}O_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**4-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin-2-methyl-äther, Eugenol**  $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$  (*S.* 961). *V.* Über das Vorkommen von Eugenol im Galgant nach HORST (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 39, 378) vgl. FROMM, FLUCK, *A.* 405, 181. Eugenol bildet den Hauptbestandteil des Öles von Thea Sasanqua (KIMURA, *C.* 1911 I, 1513).

*S.* 961, *Z.* 26 v. u. statt „3, 288“ lies „2, 288“.

*B.* Aus 6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzoesäure beim Erhitzen mit Dimethylanilin auf 160° (CLAISEN, *A.* 418, 120; vgl. SCHEUCH, *A.* 125, 19). Aus 6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-benzoesäure-methylester beim Kochen mit Anilin (CL.). —  $K_{p_{15}}$ : 127° (FOURNIER, *Bl.* [4] 7, 27);  $K_{p_{10}}$ : 124°;  $K_{p_{13}}$ : 132°;  $K_{p_{700}}$ : 252,7° (C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation 2. Aufl. [Militz 1923], *S.* 263);  $K_{p_{700}}$ : 254° (CL.).  $D_4^{20}$ : 1,0620 (DUNSTAN, HILDITCH, *Z. El. Ch.* 18, 186). Viscosität bei 25°: 0,0693 g/cmsec (D., H.).  $n_D^{20}$ : 1,5439 (ABATI, *G.* 40 II, 91).  $n_D^{25}$ : 1,5364;  $n_D^{30}$ : 1,5416;  $n_D^{35}$ : 1,5549 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 28, 216). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] 19, 50. Magnetische Doppelbrechung: C., M. — Eugenol löst sich in Trichloräthylen (GOWING, SCOPE, *Analyst* 35, 238). Löslichkeit in wäßr. Lösungen verschiedener organischer Salze: NEUBERG, *Bio. Z.* 76, 107. Dichte und Viscosität von Lösungen in Isoamylacetat bei 25°: D., H. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, GLENDINNING, *Soc.* 99, 453. Photoelektrischer Effekt in einer wäßr. Emulsion: ZWAARDEMAKER, HOGEWIND, *C.* 1919 III, 742. Einfluß dünner auf Wasser



ausgebreiteter Schichten auf die Potentialdifferenz zwischen Wasser und Luft: GUYOT, *C. r.* 159, 310.

Zur Oxydation von Eugenol mit Ozon in essigsaurer Lösung nach OTTO, VERLEY (D. R. P. 97620) vgl. WITT, *B.* 48, 232. Beim Behandeln mit 1%igem Ozon in Essigester und folgender Einw. von Zinkstaub und Eisessig auf das entstandene Öl bildet sich 4-Oxy-3-methoxy-phenylacetaldehyd (HARRIES, HAARMANN, *B.* 48, 38). Eugenol liefert beim Behandeln mit Wasserstoff unter hohem Druck in Gegenwart von Nickel bei 60—80° (BROCHET, BAUER, *C. r.* 159, 192; *Bl.* [4] 17, 54) bzw. bei 92° (IPATJEW, *Ж.* 45, 1831; *B.* 46, 3590) 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol; wird die Hydrierung bei 150° ausgeführt, so entsteht daneben 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-cyclohexan (BR., BAU.). FOURNIER (*Bl.* [4] 7, 27) erhielt bei der Hydrierung von Eugenol in Äther in Gegenwart von Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol; nach MADINAVEITIA, BLANES (*An. Españ.* 10 [1912], 388) entsteht in Eisessig bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-cyclohexan, während sich 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol in Gegenwart von Palladiumschwarz bildet. Geschwindigkeit der Anlagerung von Wasserstoff in Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium: ALBRIGHT, *Am. Soc.* 36, 2199. Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform-Lösung bei 25°: ABATI, *G.* 40 II, 92. Eugenol liefert beim Kochen mit  $\beta,\gamma$ -Dibrom-propylen und  $K_2CO_3$  und folgenden Erhitzen des entstandenen Öls mit Dimethylanilin und  $K_2CO_3$  7-Methoxy-2-methyl-5-allyl-cumaron (BAYER & Co., D. R. P. 293956; *C.* 1916 II, 618; *Frdl.* 13, 1062). Gibt mit Äthylendioxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat Äthylenglykol-mono-[2-methoxy-4-allyl-phenyläther]; Geschwindigkeit dieser Reaktion und der analogen Reaktion mit Propylenoxyd bei 70°: BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123, 2135. Eugenol wirkt beschleunigend auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Sonnenlicht (KÜMMELL, *C.* 1910 II, 1184). — Nachweis als Eugenol-[4-nitro-benzyläther] (F: 53,6°): REID, *Am. Soc.* 39, 307. Das Phenylurethan des Eugenols schmilzt bei 95° (WEERHUIZEN, *R.* 37, 268). Quantitative Bestimmung von Eugenol in Gemischen äther. Öle: HOFFMEISTER, *C.* 1913 II, 2062.

$KC_{10}H_{11}O_2 + 2C_{10}H_9O_2$ . Nadeln (WEINLAND, NEFF, *Ar.* 252, 608). —  $Fe(C_{10}H_{11}O_2)_3 + NaC_{10}H_{11}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Schwarzes Pulver (W., N.). —  $Fe(C_{10}H_{11}O_2)_3 + KC_{10}H_{11}O_2 + C_{10}H_{11}O_2$ . Schwarzes Pulver (W., N.). — Verbindung mit Kaliumacetat  $2C_{10}H_{11}O_2 + KC_2H_3O_2$ . Krystallines Pulver (WEINLAND, BÄRLOCHER, *B.* 52, 157). — Verbindung mit Pikrinsäure  $C_{10}H_{11}O_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 64° (VANZETTI, *R. A. L.* [5] 22 I, 108). Bildungswärme: V.

3-Oxy-4-methoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin-1-methyläther, Chavibetol  $C_{11}H_{13}O_3 = CH_2:CH:CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$  (S. 963). B. Entsteht anscheinend durch Einw. von Magnesium auf eine Lösung von Safrol und Äthylbromid in Benzol, Erwärmen des von Benzol befreiten Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade und Zersetzen mit Wasser (GIGNARD, *C. r.* 151, 324).

3,4-Dimethoxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-veratrol, Eugenolmethyläther, Methyl-eugenol  $C_{11}H_{13}O_3 = CH_2:CH:CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 963). V. Im äther. Öl aus dem Holz von *Dacrydium Frankinii* (SCHIMMEL & Co., *C.* 1910 II, 1757). Im Öl der Blüten von *Michelia longifolia* (BROOKS, *Am. Soc.* 33, 1769). Im äther. Öl der Blätter von *Atherosperma moschatum* (SCOTT, *Soc.* 101, 1613). In der Rinde von *Cinnamomum Oliveri* (HARGREAVES, *Soc.* 109, 752). Im äther. Öl der Früchte von *Xanthoxylum Aubertia* (SEMDLER, SCHLOSSBERGER, *B.* 44, 2887). Im Öl der Blätter und Zweigspitzen von *Melaleuca bracteata* (SCHIMMEL & Co., *C.* 1912 I, 1717) und *Melaleuca leucodendron* var. (SCH. & Co., *C.* 1915 I, 1265). — B. Aus Eugenol bei Einw. von Dimethylsulfat in Methanol bei Gegenwart von konz. Kalilauge (LUFF, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 97, 1138). — Kp: 244°; Kp<sub>20</sub>: 146—147° (HARGREAVES, *Soc.* 109, 752).  $n_D^{20}$ : 1,5305 (H.);  $n_D^{25}$ : 1,5393 (ABATI, *G.* 40 II, 91). — Das beim Einleiten von Ozon in die Lösung von Methyl-eugenol in Essigester erhaltene Ozonid liefert bei der Spaltung durch Eisessig Vanillinmethyläther (HARRIES, HAARMANN, *B.* 48, 40<sup>1)</sup>), bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 3,4-Dimethoxy-phenylacetaldehyd (HAR., HAA.; HAR., ADAM, *B.* 49, 1030); letztere Verbindung entsteht auch bei der Zersetzung des Ozonids mit Wasserdampf (MANNICH, JACOBSON, *B.* 43, 196). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton entsteht hauptsächlich Veratrumsäure, daneben wenig 3,4-Dimethoxy-phenyleisigsäure (L., P., R.). Bei Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 95° unter hohem Druck bildet sich 3,4-Dimethoxy-1-propyl-benzol (IPATJEW, *Ж.* 45, 1832; *B.* 46, 3591). Methyl-eugenol liefert beim Behandeln mit HBr in Wasser bei 0° und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Ammoniak  $\beta$ -[3,4-Dimethoxy-phenyl]-isopropylamin (MERCCK, D. R. P. 274350; *C.* 1914 I, 2079; *Frdl.* 12, 768). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform-Lösung bei 25°: ABATI, *G.* 40 II,

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] GIGNARD, DREYER, *Bl.* [4] 45, 809.

92. Methyleugenol liefert beim Aufbewahren mit Nitrosobenzol im Dunkeln N-Phenyl-[3,4-dimethoxy-zimtaldehyd]-isoxim (Syst. No. 1604) (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 I, 63; *G.* 51 II, 135). Kondensation mit Acetylchlorid in  $\text{CS}_2$  bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  und Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck führt zu 6,7-Dimethoxy-1-methyl-naphthalin (L., P., R.).

**3-Methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol, Eugenoläthyläther**  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 964). B. Durch Einw. von Diäthylsulfat auf Eugenol in 10%iger Kalilauge (PUXEDDU, *R. A. L.* [5] 21 I, 126). — Kp: 254—255°. D<sup>20</sup>: 1,0260. Leicht löslich in Benzol. — Färbt sich am Licht gelb. Liefert bei mehrtägigem Aufbewahren mit Nitrosobenzol N-Phenyl-[3-methoxy-4-äthoxy-zimtaldehyd]-isoxim (ANGELI, ALESSANDRI, PEGNA, *R. A. L.* [5] 19 I, 659).

Polymerer Eugenoläthyläther  $[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2]_x$  (S. 964). B. Durch längeres Kochen von Eugenoläthyläther (PUXEDDU, *R. A. L.* [5] 21 I, 127). — Tafeln (aus Alkohol). F: 140°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Chloroform, sehr wenig löslich in Äther. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform ein gelbliches amorphes Bromderivat.

**3-Methoxy-4-[β-brom-äthoxy]-1-allyl-benzol, Eugenol-[β-brom-äthyläther]**  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . B. Aus Eugenol beim Erwärmen mit Äthylbromid in Natronlauge auf 120—130° (WOHL, BERTHOLD, *B.* 43, 2179). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 26—27°. Kp<sub>7</sub>: 160—170°. — Liefert bei der Destillation mit KOH Eugenolvinyläther.

**3-Methoxy-4-vinyläthoxy-1-allyl-benzol, Eugenolvinyläther**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CH}\text{:CH}_2$ . B. Bei der Destillation von Eugenol-[β-brom-äthyläther] mit festem Ätzkali (WOHL, BERTHOLD, *B.* 43, 2181). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 260—262°.

**3-Methoxy-4-allyloxy-1-allyl-benzol, Eugenolallyläther**  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\text{:CH}_2$  (S. 964). B. Aus Eugenol beim Kochen mit Allylbromid in Aceton bei Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (CLAISEN, EISLER, *A.* 401, 46). — Kp<sub>3</sub>: 140°. D<sup>15</sup>: 1,024. — Liefert bei 200°, rascher bei 290°, 4-Oxy-5-methoxy-1,3-diallyl-benzol.

**Eugenol-[4-nitro-benzyläther]**  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ . B. Aus Eugenol und p-Nitro-benzylbromid in alkoh. Alkali (REID, *Am. Soc.* 39, 307). — Krystalle (aus Alkohol). F: 53,6°.

**Äthylenglykol-mono-[2-methoxy-4-allyl-phenyläther]**  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . B. Aus Eugenol beim Erwärmen mit Äthylenoxyd in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2135). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 36—37°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Essigester.

**3-Methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol, Eugenolacetat**  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ .

Ozonid des Eugenolacetats  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . B. Aus Eugenolacetat beim Behandeln mit 1%igem Ozon in Hexan (HARRIES, HAARMANN, *B.* 49, 40). — Krystalle (aus Äther). F: 63°. — Liefert bei der Spaltung mit Eisessig Vanillin, 3-Methoxy-4-acetoxy-phenylacetaldehyd (?) und 3-Methoxy-4-acetoxy-phenylessigsäure.

**3-Methoxy-4-chloracetoxy-1-allyl-benzol, Eugenol-chloracetat**  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl} = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Aus Eugenol und Chloracetylchlorid in äther. Lösung bei Gegenwart von Pyridin (MANNICH, DRAUZBURG, *Ar.* 250, 538). — Krystalle. F: 23°. Kp<sub>13</sub>: 187—193°.

**3-Methoxy-4-isovaleryloxy-1-allyl-benzol, Eugenolisovalerianat**  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Eugenol und Isovalerylchlorid (EINHORN, *C.* 1916 I, 208). — Kp<sub>75</sub>: 219—224°. Unlöslich in Wasser und verd. Alkalien, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

**Kohlensäure-[β-diäthylamino-äthylester]-[2-methoxy-4-allyl-phenylester], Eugenolkohlensäure-[β-diäthylamino-äthylester]**  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Chlorameisensäure-[2-methoxy-4-allyl-phenylester] und β-Diäthylamino-äthylalkohol in Äther (EINHORN, D. R. P. 224108, 224160; *C.* 1910 II, 517, 518; *Frdl.* 10, 1088, 1090). — Gelbliches Öl. — Liefert beim Erhitzen Eugenol-[β-diäthylamino-äthyläther]. — Hydrochlorid. Prismen. F: 116°. In Wasser, Alkohol und Methanol leicht löslich, in Benzol schwer löslich, in Äther unlöslich.

**Chlorameisensäure-[2-methoxy-4-allyl-phenylester], Eugenolkohlensäure-chlorid**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl} = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{COCl}$ . B. Aus Eugenol und Phosgen in Benzol bei Gegenwart von Chinolin (EINHORN, D. R. P. 224108; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1088). — Gelbliches Öl. Kp<sub>7</sub>: 154—157° (Ex., D. R. P. 224160; *C.* 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1091), 174° (Ex., D. R. P. 224108).

**3-Methoxy-4- $[\beta$ -diäthylamino-äthoxy]-1-allyl-benzol**, Eugenol- $[\beta$ -diäthylamino-äthyläther]  $C_{16}H_{22}O_2N = CH_2:CH:CH_2 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus Kohlensäure- $[\beta$ -diäthylamino-äthylester]-[2-methoxy-4-allyl-phenylester] durch Erhitzen (EINHORN, D. R. P. 224160; C. 1910 II, 518; *Frdl.* 10, 1090). — Öl. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Essigester). F: 91°.

**5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol** (Nitroeugenol)  $C_{10}H_{11}O_4N = CH_2:CH:CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot OH$  (S. 968). Zur Darstellung vgl. KLEMENC, M. 33, 379. —  $KC_{10}H_{10}O_4N + C_{10}H_{11}O_4N$ . Rote Nadeln. Zersetzt sich bei 215°. Unlöslich in Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol zersetzt. —  $KC_{10}H_{10}O_4N$ . Rotes Krystallmehl (aus Alkohol). Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

**5-Nitro-3,4-dimethoxy-1-allyl-benzol**  $C_{11}H_{13}O_4N = CH_2:CH:CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus dem Kaliumsalz des 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzols beim Erwärmen mit Methyljodid in Methanol (ZINCKE, FRANCKE, A. 293, 190; KLEMENC, M. 33, 381), besser bei Einw. von Diazomethan auf 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol in Äther (KL.). — Öl. — Liefert beim Erwärmen mit  $KMnO_4$  in alkal. Lösung 5-Nitro-veratrumssäure (Z., FR.; KL.); Oxydation mit  $KMnO_4$  in essigsaurer Lösung führt zu 5-Nitro-3,4-dimethoxy-phenyl-essigsäure und 5-Nitro-veratrumssäure (KL.).

**5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol**  $C_{12}H_{13}O_5N = CH_2:CH:CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 968). Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in schwach essigsaurer Lösung und Eindampfen mit Kalilauge viel 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-phenyl-essigsäure und wenig 5-Nitro-vanillinssäure; bei Gegenwart größerer Mengen Essigsäure bildet sich mehr 5-Nitro-vanillinssäure (KLEMENC, M. 33, 382).

**8.  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen,  $\beta$ -[2-Oxy-phenyl]-allylalkohol**  
 $C_9H_{10}O_2 = CH_2:CH(CH_2 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**$\alpha$ -Brom- $\gamma$ -oxy- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_9H_7O_2Br_3 = CHBr:CH(CH_2 \cdot OH) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propylen beim Erwärmen mit Silberacetat in Eisessig und folgender Verseifung des entstandenen Acetats (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 313). — Nadeln (aus Benzin). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Wird durch konz. Schwefelsäure violett gefärbt. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 5,7-Dibrom-2-oxy-3-methylen-cumaran (Syst. No. 749). Wird durch Bromwasserstoff in Eisessig in  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propylen zurückverwandelt.

**$\alpha$ -Brom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_{10}H_9O_2Br_3 = CHBr:CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propylen beim Erhitzen mit Methanol auf 100° (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 312). — Nadeln (aus Petroläther). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Benzin, schwer in Petroläther. Wird durch konz. Schwefelsäure violett gefärbt.

**$\alpha$ -Brom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-acetoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_{12}H_{11}O_3Br_3 = CHBr:CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 312). — Tafeln (aus Petroläther). F: 95—96°.

**$\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -oxy- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_9H_7O_2Br_4 = CBr_2:CH(CH_2 \cdot OH) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen durch Erwärmen mit Silberacetat in Eisessig und folgende Verseifung des entstandenen Acetats (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 324). — Krystalle (aus Benzol). F: 154°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Benzol und Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig und Benzin.

**$\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_{10}H_9O_2Br_4 = CBr_2:CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen beim Erwärmen mit Methanol auf 100° (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 323). — Krystalle (aus Benzin). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Benzin. Wird durch konz. Schwefelsäure blauviolett gefärbt.

**$\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -acetoxy- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_{12}H_{11}O_3Br_4 = CBr_2:CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen beim Behandeln mit Silberacetat in heißem Eisessig (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 324). — Krystalle (aus Benzin). F: 94°.

**$\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -acetoxy- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-acetoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_{12}H_{11}O_4Br_4 = CBr_2:CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -oxy- $\beta$ -[3,5-dibrom-2-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen oder dessen Monoacetat beim Behandeln mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 324). — Tafeln (aus Benzin). F: 103°.

9. *α*-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-*α*-propylen  $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot CH : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

*α*-Acetoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-*α*-propylen  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 969). B. Durch 12-stdg. Kochen von *α*,β-Dioxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propan mit Acetanhydrid (Tiffeneau, C. r. 150, 1182). —  $K_{p15}$ : 167–168°;  $K_p$ : 288–289°.

10. 1,2-Dioxy-hydrinden (Hydrindenglykol)  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(OH)} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot OH$  (S. 970)<sup>1)</sup>. B. Aus 2-Chlor-1-oxy-hydrinden bei Einw. von heißer Kalilauge, besser beim Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig oder Acetanhydrid und nachfolgenden Verseifen des entstandenen Acetats (Weissgerber, B. 44, 1443). — Nadeln. F: 158°.

2-Oxy-1-methoxy-hydrinden  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(O} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot OH$  (S. 970) von Heusler, Schieffer muß 1-Oxy-2-methoxy-hydrinden gewesen sein; s. bei 2-Chlor-1-oxy-hydrinden, S. 286.

### 3. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$ .

1. *γ*-Oxy-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-*α*-propylen, β-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-allylalkohol  $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2 : C(CH_3 \cdot OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ .

*α*,*α*-Dibrom-*γ*-methoxy-β-[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-*α*-propylen  $C_{11}H_{11}O_2Br_2 = CBr_2 : C(CH_3 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3Br(CH_3) \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. Fries, Gross-Selbeck, Wicke, A. 402, 263. — B. Aus *α*,*α*,*β*,*γ*-Tetrabrom-β-[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan oder aus *α*,*α*,*γ*-Tribrom-β-[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-*α*-propylen beim Erhitzen mit Methanol auf 100° (Fries, A. 372, 234). — Nadeln (aus Petroläther). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther und Benzol, ziemlich in Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit anfangs blauvioletter, dann brauner Farbe. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Eisessig entsteht *α*,*α*-Dibrom-*γ*-jod-β-[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-*α*-propylen.

*α*,*α*-Dibrom-*γ*-äthoxy-β-[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-*α*-propylen  $C_{12}H_{13}O_2Br_2 = CBr_2 : C(CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_3Br(CH_3) \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. Fries, Gross-Selbeck, Wicke, A. 402, 263. — B. Aus *α*,*α*,*β*,*γ*-Tetrabrom-β-[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° (Fries, A. 372, 235). — Tafelchen (aus Petroläther). F: 68°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit anfangs blauvioletter, dann brauner Farbe.

*α*,*α*-Dibrom-*γ*-methoxy-β-[5-brom-6-acetoxy-3-methyl-phenyl]-*α*-propylen  $C_{13}H_{13}O_3Br_2 = CBr_2 : C(CH_3 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3Br(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus *α*,*α*-Dibrom-*γ*-methoxy-β-[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-*α*-propylen beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Fries, A. 372, 234). — Würfel (aus Petroläther). F: 66°.

2. *γ*-Oxy-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-*α*-propylen, β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-allylalkohol  $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2 : C(CH_3 \cdot OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ .

*α*-Brom-*γ*-oxy-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-*α*-propylen  $C_{10}H_8O_2Br_2 = CHBr : C(CH_3 \cdot OH) \cdot C_6H_2Br_2(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Aufkochen des Monoacetats (s. u.) mit 33%iger Kalilauge (Fries, Gross-Selbeck, Wicke, A. 402, 293). — Nadeln (aus Benzin). F: 128°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzin. Wird durch konz. Schwefelsäure tiefblau gefärbt. — Liefert beim Kochen mit Alkalien 5,7-Dibrom-2-oxy-6-methyl-3-methylen-cumaran (Syst. No. 749).

*α*-Brom-*γ*-methoxy-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-*α*-propylen  $C_{11}H_{11}O_2Br_2 = CHBr : C(CH_3 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus *α*,*γ*-Dibrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-*α*-propylen beim Erwärmen mit Methanol auf 100° (Fries, Gross-Selbeck, Wicke, A. 402, 291). — Nadeln (aus Benzin). F: 104°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig, ziemlich in Benzin. Die Kristalle werden durch konz. Schwefelsäure blauviolett gefärbt.

*α*-Brom-*γ*-äthoxy-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-*α*-propylen  $C_{12}H_{13}O_2Br_2 = CHBr : C(CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_2Br_2(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus *α*,*γ*-Dibrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-*α*-propylen beim Erhitzen mit Alkohol (Fries, Gross-Selbeck, Wicke, A. 402, 292). — Tafeln (aus Petroläther). F: 71°.

*α*-Brom-*γ*-acetoxy-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-*α*-propylen  $C_{13}H_{11}O_3Br_2 = CHBr : C(CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_2Br_2(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus *α*,*γ*-Dibrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-

<sup>1)</sup> Ist nach van Loon (Proefschrift [Delft 1919], S. 18) stereoisomer mit der gleich formulierten Verbindung des *Epheu.*, und zwar soll das tiefer schmelzende Isomere (F: 108°) die *cis*-Konfiguration besitzen, während das höherschmelzende (F: 159°) die *trans*-Form darstellen soll.

4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen beim Behandeln mit Silberacetat in siedendem Eisessig (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 293). — Prismen (aus Benzin). F: 129°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

$\alpha$ -Brom- $\gamma$ -acetoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{14}H_{10}O_4Br_2 = CHBr:C(CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -oxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen oder dessen Monoacetat beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 294). — Krystalle (aus Benzin). F: 63°.

$\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -oxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{10}H_6O_4Br_2 = CBr_2:C(CH_3 \cdot OH) \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -acetoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen beim kurzen Kochen mit alkoh. Kalilauge (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 280). — Nadeln (aus Petroläther). F: 85–88°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer, bald verschwindender Farbe. — Bei Einw. von HBr in Eisessig entsteht  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen.

$\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = CBr_2:C(CH_3 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 283. — B. Aus  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen oder aus Hexabromthymol (S. 267) beim Erhitzen mit Methanol auf 100° (FRIES, A. 372, 222). — Krystalle (aus Benzin). F: 85°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Aceton, ziemlich in Eisessig, schwer in Benzin. — Gibt mit HBr und Eisessig  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen zurück. Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Eisessig  $\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -jod- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine dunkelblaue Lösung, die sich bald zersetzt unter Bildung einer Verbindung  $C_{10}H_6OBr_2$  (F: 260°) und einer Verbindung  $C_{10}H_6OBr_4$  (F: 148°) (FR., GR.-S., W., A. 402, 278 Anm. 1). Beim Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol bildet sich 5.7-Dibrom-2-oxo-6-methyl-3-methylen-cumaran (FR., GR.-S., W.).

$\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-methoxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{12}H_{10}O_5Br_2 = CBr_2:C(CH_3 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -methoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen beim Behandeln mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FRIES, A. 372, 223). — Tafeln (aus Methanol). F: 89°. Leicht löslich in Benzol, Benzin, heißem Alkohol, Methanol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,1) 3.5-Dibrom-2-methoxy-4-methyl-benzoesäure. Bei Einw. von konz. Schwefelsäure entstehen 5.7-Dibrom-2-oxo-6-methyl-3-methylen-cumaran,  $\alpha, \beta$ -Dibrom- $\alpha$ -[3.5-dibrom-2-methoxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure und  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-methoxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen; letztere Verbindung bildet sich auch beim Aufbewahren mit HBr in Eisessig.

$\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -äthoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = CBr_2:C(CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 277). — Krystalle (aus Benzin). F: 97°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Benzin. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine anfangs blaue Lösung, die sich beim Aufbewahren zersetzt. — Liefert beim Behandeln mit HBr in Eisessig  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen. Beim Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol entsteht 5.7-Dibrom-2-oxo-6-methyl-3-methylen-cumaran.

$\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -acetoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{11}H_{10}O_5Br_2 = CBr_2:C(CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Tribrom- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen bei Einw. von Silberacetat in heißem Eisessig (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 279). — Krystalle (aus Benzin). F: 142°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die sich bald in Grün und Gelb umwandelt.

$\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -äthoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{14}H_{10}O_5Br_2 = CBr_2:C(CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -äthoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen bei Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 278). — Krystalle (aus Methanol). F: 60°.

$\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -acetoxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-acetoxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{14}H_{10}O_6Br_2 = CBr_2:C(CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha, \alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -oxy- $\beta$ -[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]- $\alpha$ -propylen oder dessen Monoacetat bei Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, A. 402, 281). — Tafeln (aus Petroläther). F: 85°.

4. 2,2-Bis-oxymethyl-hydrinden,  $\beta,\beta$ -Bis-oxymethyl-hydrinden  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} C(CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Aus Hydrinden- $\beta,\beta$ -dicarbonsäurediäthylester beim Erwärmen mit Natrium in Alkohol, neben viel 2-Oxymethyl-hydrinden (KENNER, *Soc.* 105, 2693). — Prismen (aus Alkohol + Petroläther). F: 112,5°. Kp<sub>15</sub>: 200°.

## 5. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{18}O_2$ .

1. 1-Phenyl-cyclohexandiol - (1.2)  $C_{13}H_{18}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH(OH) \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} C(C_6H_5) \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. BÖSEKEN, *B.* 56, 2411. — B. Aus 2-Jod-1-phenyl-cyclohexanol-(1) beim Behandeln mit  $AgNO_3$  (LE BRAZIDEC, *C. r.* 159, 776; *Bl.* [4] 17, 105). — Nadeln (aus Petroläther). F: 94° (LE BR.), 95° (BÖ.). Kp<sub>15</sub>: 172° (LE BR.). Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Alkohol und  $CCl_4$ , schwer in Petroläther, löslich zu 0,8% in kaltem Wasser (LE BR.). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure 1-Phenyl-cyclohexanon-(2) (LE BR.). Beim Erwärmen mit  $KMnO_4$  in Aceton entsteht  $\delta$ -Benzoyl-n-valeriansäure (LE BR.).

Monoacetat  $C_{14}H_{20}O_3 = C_{13}H_{18}(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Konstitution nach BÖSEKEN, *Priv.-Mitt.* — B. Aus 1-Phenyl-cyclohexandiol-(1.2) und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (LE BRAZIDEC, *C. r.* 159, 776; *Bl.* [4] 17, 105; BÖ., *B.* 56, 2411). — F: 114° (LE BR.), 118° (BÖ.).

2. 1-Phenyl-cyclohexandiol - (3.5)  $C_{13}H_{18}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH(OH) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH(OH) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5$ .

a) Niedrigerschmelzende Form. B. Aus Phenyl-dihydroresorcin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol bei 110°, neben der höherschmelzenden Form und geringen Mengen 1-Phenyl-cyclohexanol-(3) (CROSSLEY, RENOUE, *Soc.* 107, 610). — Nadeln (aus Essigester). F: 134°. Löslich in Äther, schwer löslich in warmem Benzol und Chloroform, ziemlich in Wasser, leicht in Alkohol.

b) Höherschmelzende Form (*S.* 972). B. s. o. — Blättchen (aus Essigester). F: 160° (USPENSKI, *Ж.* 47, 746; *C.* 1916 I, 1026; CROSSLEY, RENOUE, *Soc.* 107, 608). Ziemlich schwer löslich in Chloroform und Äther (U.). Schmeckt bitter süß (U.). — Liefert beim Erhitzen mit  $PBr_3$  im Rohr auf 160° 3.5-Dibrom-1-phenyl-cyclohexan (U., *Ж.* 51, 248; *C.* 1923 III, 756).

## 6. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{18}O_2$ .

1. 1-Benzyl-cyclohexandiol - (1.2) (?)  $C_{13}H_{18}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5(?)$ . B. Aus 1-Benzyl-cyclohexen-(1) durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in wäbr. Aceton (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* 48, 1219). — Krystalle (aus Petroläther). F: 105°.

2. Cyclohexyl-[4-oxo-phenyl]-carbinol  $C_{13}H_{18}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

[ $\alpha$ -Oxy-anisyl]-cyclohexan, Cyclohexyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol  $C_{14}H_{20}O_3 = H_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Anisaldehyd beim Erwärmen in Äther (SCHMIDLIN, v. ESCHER, *B.* 45, 898). — Nadeln (aus Petroläther). F: 92° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Petroläther. — Beim Schütteln der äther. Lösung mit konz. Salzsäure entsteht [ $\alpha$ -Chlor-4-methoxy-benzyl]-cyclohexan.

7.  $\alpha$ -[3,4-Dioxy-phenyl]- $\alpha$ -tetradecylen  $C_{30}H_{52}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH:CH \cdot C_6H_4(OH)_2$ .

$\alpha$ -[3,4-Dimethoxy-phenyl]- $\alpha$ -tetradecylen  $C_{32}H_{54}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH:CH \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus phosphorsaurem  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -[3,4-dimethoxy-phenyl]-tetradecan durch Destillation unter vermindertem Druck (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* 46, 4092). — Platten (aus Alkohol). F: 38–40°. — Wird in äther. Lösung in Gegenwart von Platin zu 3,4-Dimethoxy-1-tetradecyl-benzol hydriert.

5. Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-10}O_2$ .1. 4,5-Dioxy-1,3-diallyl-benzol  $C_{13}H_{14}O_2 = (CH_2:CH:CH_2)_2C_6H_2(OH)_2$ .

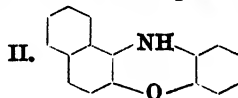
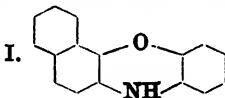
4-Oxy-5-methoxy-1,3-diallyl-benzol  $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_2:CH:CH_2)_2C_6H_2(O:CH_3):OH$ .  
 B. Aus Eugenolallyl-äther oder aus 3-Methoxy-2-allyloxy-1-allyl-benzol beim Erhitzen auf 200—230° (CLAISEN, EISLER, A. 401, 47, 55). Beim Erhitzen von 5-Methoxy-6-allyloxy-3-allyl-benzaldehyd auf 170—285° oder von 5-Methoxy-4-allyloxy-3-allyl-benzaldehyd auf 180—295° (CL., E., A. 401, 115, 118). — Öl.  $K_{p10}$ : 149°;  $K_{p13}$ : 154°;  $K_{p14}$ : 285—287°.  $D^{20}_4$ : 1,036.

2. Bis-[2-oxy-bornyl]-acetylen  $C_{22}H_{34}O_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus d-Campher und Acetylendimagnesiumbromid (JOZITSCH, ZK. 38, 658). — Krystalle. F: 204—206°.

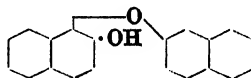
3. Faradiol  $C_{30}H_{50}O_2 = C_{30}H_{48}(OH)_2$  oder  $C_{31}H_{52}O_2 = C_{31}H_{50}(OH)_2$  oder  $C_{29}H_{46}O_2 = C_{29}H_{44}(OH)_2$  (S. 974). V. [In den Blüten . . . (KLOBB, O. r. 149, 999); A. ch. [8] 22, 19]. — Zum Schmelzpunkt vgl. K., A. ch. [8] 22, 20. — Mit Schwefelsäure in Acetanhydrid entsteht eine rote, mit einer schwefelsauren  $NaNO_3$ -Lösung an der Luft allmählich eine olivgrüne Färbung. Farbreaktion mit  $H_2SO_4$  in Chloroform: K. — Das Phenylurethan schmilzt zwischen 190° und 205°.

6. Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-12}O_2$ .1. Dioxy-Verbindungen  $C_{10}H_8O_2$ .

1. 1,2-Dioxy-naphthalin  $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$  (S. 975)<sup>1)</sup>. Schwer löslich in Wasser (BÖSEKEN, R. 34, 273). Erhöht die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Borsäure-Lösungen (B., B. 46, 2616; R. 34, 273). — Gibt beim Erhitzen mit o-Amino-phenol auf 260° im  $CO_2$ -Strom  $\alpha,\beta$ -Naphthophenoxazin (Formel I) und geringe Mengen  $\beta,\alpha$ -Naphthophenoxazin (Formel II) (GOLDSTEIN, LUDWIG-SEMELETSCH, Helv. 2, 660). — Färbt auf Wolle fixierte Metallbeizen an (MÖHLAU, B. 52, 1733).



2-Oxy-1-[naphthyl-(2-oxy)-naphthalin, [Naphthyl-(2)-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äther  $C_{20}H_{14}O_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, B. 46, 2092; J. pr. [2] 93, 284. — B. In geringer Menge bei der Oxydation von  $\beta$ -Naphthol-natrium mit  $K_2Fe(CN)_6$  in Wasser (PUMMERER, CHERBULIEZ, B. 52, 1414). Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfon beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser auf 200° (H., J. pr. [2] 93, 280). Bei der Reduktion der aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfon entstehenden Verbindungen  $C_{20}H_{14}O_4S$ ,  $C_{20}H_{14}O_4S$  und  $C_{20}H_{14}O_4S$  vom Schmelzpunkt 95° (S. 472) mit Zinkstaub und Salzsäure in Methanol (H., J. pr. [2] 91, 320; 93, 292). Aus der Verbindung  $C_{20}H_{14}O_4S$  bei längerem Aufbewahren (H., J. pr. [2] 93, 285) oder beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser auf 200° (H., J. pr. [2] 93, 281). — Blättchen (aus Essigsäure), Nadeln (aus Chloroform + Petrol-äther). F: 197° (H., J. pr. [2] 91, 320), 196° (P., CH.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig; löslich in Natronlauge (H.). — Beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180—200° entstehen reichliche Mengen  $\beta$ -Naphthol (H., J. pr. [2] 93, 284). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen violett (H., J. pr. [2] 91, 320).



2-Oxy-1-[1-brom-naphthyl-(2)-oxy]-naphthalin, [1-Brom-naphthyl-(2)-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äther  $C_{20}H_{13}O_2Br = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_{10}H_6Br$ . B. Aus dem 1-Brom-naphthyl-(2)-äther des 1-Brom-1,2-naphthochinols (Syst. No. 674) durch Reduktion mit  $SnCl_2$  und Salzsäure in Aceton (PUMMERER, B. 52, 1412). — Prismen oder Platten (aus Ligroin). F: 135,5—136,5° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in warmer 1 n-Natronlauge.

<sup>1)</sup> Zum Schmelzpunkt vgl. nach dem Literatur-Schlusstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] STRAUS, BERNOULLY, MAUTNER, A. 444, 186.



1-[Naphthyl-(2)-oxy]-2-acetoxy-naphthalin, [Naphthyl-(2)]-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-äther  $C_{22}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus 2-Oxy-1-[naphthyl-(2)-oxy]-naphthalin durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (HINSBERG, *J. pr.* [2] 91, 321; B. 48, 2094; PUMMERER, CHERBULIEZ, B. 52, 1415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (H., B. 48, 2094), 113° (P., Ch.).

1-[1-Brom-naphthyl-(2)-oxy]-2-acetoxy-naphthalin, [1-Brom-naphthyl-(2)]-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-äther  $C_{22}H_{15}O_3Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6Br \cdot O \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus 2-Oxy-1-[1-brom-naphthyl-(2)-oxy]-naphthalin durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PUMMERER, B. 52, 1413). — Platten (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 94°.

2-Oxy-1-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin, [2-Nitro-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{16}H_{11}O_2NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot NO_2$ . B. Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid (S. 157) und  $\beta$ -Naphthol in Äther (ZINCKE, FARR, A. 391, 86). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 179–180°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in heißem Eisessig und in Benzol. — Gibt ein Acetat (s. S. 473). — Kaliumsalz. Metallglänzende rotbraune Blättchen.

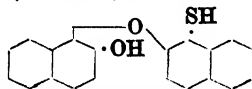
2-Oxy-1-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin, [4-Nitro-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{16}H_{11}O_2NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot NO_2$ . B. Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid (S. 160) und  $\beta$ -Naphthol in Äther (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 25). — Bläßgelbe Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 176°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. Löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe. — Gibt ein Acetat (s. S. 473).

2-Oxy-1-[4-chlor-2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin, [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{16}H_{10}O_2NClS = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot NO_2$ . B. Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid und  $\beta$ -Naphthol in Äther (ZINCKE, A. 416, 102). — Orangegelbe Nadeln. F: 185°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Löslich in verd. Alkalien mit braunroter Farbe.

2-Oxy-1-[2-nitro-4-methyl-phenylmercapto]-naphthalin, [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{17}H_{13}O_2NS = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot NO_2$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und  $\beta$ -Naphthol in Toluol auf dem Wasserbad (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 125). — Gelbe Nadeln (aus Toluol + Benzin). F: 129°. Schwer löslich in Äther und Benzin, leichter in Benzol und heißem Eisessig. Löslich in Alkalien mit roter Farbe. — Gibt ein Acetat (s. S. 473).

2-Oxy-1-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthalin, [1-Chlor-naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{20}H_{13}OClS = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_{10}H_6Cl$ . B. Aus 1-Chlor-naphthyl-(2)-schwefelchlorid und  $\beta$ -Naphthol auf dem Wasserbad (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 765). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 142–143°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig und Benzin. Löslich in Alkalien. — Gibt ein Acetat (s. S. 473).

[2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther („Iso- $\beta$ -naphtholsulfid“, „unbeständiges  $\beta$ -Naphthol-sulfid“)  $C_{20}H_{14}O_2S$ , s. nebenstehende Formel. Ist die im *Hptv.* (S. 978) als Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 152°, Iso-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid aufgeführte Verbindung; zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, *Soc.* 1930, 958. — B. Zur Bildung durch Reduktion von Dehydrobis-oxy-naphthyl-sulfid (S. 471) mit Zinkstaub und Eisessig (HENRIQUES, B. 27, 3000) vgl. NOLAN, SMILES, *Soc.* 101, 1423. Durch Reduktion der Verbindung  $C_{20}H_{12}O_2S$  vom Schmelzpunkt 83° (S. 473) mit Zinkstaub und Eisessig (HINSBERG, *J. pr.* [2] 93, 297). — F: 159° (H., *J. pr.* [2] 91, 308 Anm.). Ultraviolett Absorptionsspektrum in Lösung: CRYMBLE, ROSS, SMILES, *Soc.* 101, 1148. — Geht beim Erhitzen auf 140–145° teilweise in Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid über (H., *J. pr.* [2] 90, 346). Die Umwandlung in Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid durch siedende Alkalilösungen (HENRIQUES, B. 27, 3001) verläuft unter teilweiser Zersetzung (Cr., R., Sm., *Soc.* 101, 1150; H., *J. pr.* [2] 91, 308); die Umwandlung wird durch  $Na_2S$  verzögert (H.). Beim Kochen mit Sodaaflösung wird nur ein kleiner Teil unter Umwandlung in Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid gelöst, ein kleiner Teil anscheinend zu Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid oxydiert (H., *J. pr.* [2] 91, 307). Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und Eisessig in Aceton 2,2'-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)-oxy]-1,1'-dinaphthylsulfid (S. 474) (H., *J. pr.* [2] 91, 316; vgl. LASSER, GAD, B. 56, 968; W., Sm., *Soc.* 1930, 958), bei der Oxydation mit  $FeCl_3$  in Äther Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid (HUTCHISON, Sm., *Soc.* 105, 1750), bei der Oxydation mit alkal.  $KMnO_4$ -Lösung Phthalsäure (Hu., Sm.). Gibt mit Brom in Eisessig die Verbindung  $C_{20}H_{12}O_2Br_2S$  (S. 471) (N., Sm., *Soc.* 101, 1424), mit Brom in Acetanhydrid Dibromisonaphthorxthin  $C_{10}H_6Br \cdot \text{O} \cdot C_{10}H_6Br$  (Syst. No. 2682) (N., Sm., *Soc.* 103, 350). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei 0° die Verbindung  $C_{20}H_{11}O_4NS$  (S. 471) (Hu., Sm., *Soc.* 105, 1749). Gibt bei der Einw. von wasserspaltenden Mitteln Isonaphthorxthin  $C_{10}H_6 \cdot \text{O} \cdot C_{10}H_6$  (Syst. No. 2682) (N., Sm., *Soc.* 103, 909; vgl. H., B. 27, 3001; Cr., R.,



SM., Soc. 101, 1150); Isonaphthorxthin hat auch in der von HENRIQUES als Diacetat des Isonaphthol-2-sulfids (*Hptw.*, S. 978) aufgefaßten Verbindung vorgelegen (N., SM., Soc. 103, 347, 909; vgl. HI., J. pr. [2] 90, 346).

Das Zinksalz gibt mit Methyljodid [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-methylmercapto-naphthyl-(2)]-äther (HINSBERG, J. pr. [2] 93, 278; vgl. WARREN, SMILES, Soc. 1930, 957). Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz: HI. Gibt mit Acetanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure (NOLAN, SMILES, Soc. 103, 347) oder von Chinolin (HI., J. pr. [2] 90, 346) das Diacetat (S. 473). Durch Umsetzung mit  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid in Pyridinlösung entsteht das Bis- $\beta$ -naphthalinsulfo-Derivat (Syst. No. 1526) (HI., J. pr. [2] 91, 309). Verhalten gegen Diazoniumverbindungen: HENRIQUES, B. 27, 3001; CRYMBLE, ROSS, SMILES, Soc. 101, 1149. Bei der Einw. auf  $CH_3 \cdot MgI$  werden 2 Mol Methan entwickelt (N., SM., Soc. 103, 346). — Gibt mit alkoh.  $FeCl_3$ -Lösung eine gelbe Färbung (CR., R., SM.), mit wäbrig-alkoholischer  $FeCl_3$ -Lösung keine deutliche Farbreaktion (HI., J. pr. [2] 90, 346). —  $2Ag_2C_{20}H_{12}O_4S + C_{20}H_{14}O_4S$ . Graues Krystallpulver (HI., J. pr. [2] 93, 277). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. —  $Zn(C_{20}H_{13}O_4S)_2$ . Krystallpulver (HI., J. pr. [2] 93, 278). Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. —  $PbC_{20}H_{13}O_4S$ . Beständig gegen starke Essigsäure (HI., J. pr. [2] 90, 346).

[3-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-methylmercapto-naphthyl-(2)]-äther  $C_{21}H_{16}O_4S = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Methyljodid auf das Zinksalz des [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äthers (HINSBERG, J. pr. [2] 93, 278). — Hellgelbe Prismen (aus verd. Methanol). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig das Sulfon (s. u.) und eine bei 195° schmelzende Substanz.

[3-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-methylsulfon-naphthyl-(2)]-äther  $C_{21}H_{16}O_4S = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der vorhergehenden Verbindung durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (HI., J. pr. [2] 93, 286). — Prismen (aus Chloroform + Methanol). F: 218°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-[1-methylsulfon-naphthyl-(2)]-äther  $C_{22}H_{18}O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-methylsulfon-naphthyl-(2)]-äther und Methyljodid bei Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (HINSBERG, J. pr. [2] 93, 288). Durch Oxydation des aus dem Silbersalz des [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther und Methyljodid entstehenden rohen Dimethyläthers mit Wasserstoffperoxyd (HI., J. pr. [2] 93, 279, 289). Aus der Verbindung  $C_{20}H_{14}O_4S$  (S. 472) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HI., J. pr. [2] 93, 287). — F: 144° (WARREN, SMILES, Soc. 1930, 1330). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (HI.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen violett (HI.).

Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid, 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthylsulfid ( $\beta$ -Naphtholsulfid“, „beständiges  $\beta$ -Naphtholsulfid“)  $C_{20}H_{14}O_4S = (HO \cdot C_{10}H_7)_2S$  (im *Hptw.*, S. 976 als Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid vom Schmelzpunkt 215° bezeichnet). B. Beim Erwärmen von Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid (S. 471) mit konz. Natriumäthylat-Lösung (CHRISTOPHER, SMILES, Soc. 101, 716). Aus [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther („Iso- $\beta$ -naphtholsulfid“, S. 469) durch Kochen mit Alkalilauge (HENRIQUES, B. 27, 3001; vgl. CRYMBLE, ROSS, SMILES, Soc. 101, 1150; HINSBERG, J. pr. [2] 91, 308). Aus [2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-[1-acetylmercapto-naphthyl-(2)]-äther durch Einw. von alkoh. Ammoniak in der Kälte (NOLAN, SMILES, Soc. 103, 347). — F: 212° (CR., SM.), 216° (HINS., J. pr. [2] 90, 345). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: CR., R., SM., Soc. 101, 1148. — Gibt mit 1 Mol Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 30° Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfoxyd, mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 100° Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfon (HINS., J. pr. [2] 90, 347, 350). Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Aceton: HILDITCH, SM., Soc. 99, 982. Gibt bei der Oxydation mit alkal.  $KMnO_4$ -Lösung Phthalsäure (HUTCHINSON, SM., Soc. 105, 1751). Wird durch  $K_2Cr_2O_7$  in Eisessig zu Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid (s. S. 471) oxydiert (HINS., J. pr. [2] 90, 352). Gibt mit Brom in kaltem Eisessig 1,6-Dibrom-naphthol-(2) (NOLAN, SM., Soc. 101, 1423). Liefert mit Salpetersäure in Eisessig bei 55° 1,6-Dinitro-naphthol-(2), bei 0° daneben geringe Mengen der Verbindung  $C_{20}H_{12}O_4NS$  (S. 471) (HU., SM., Soc. 105, 1749). Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure geringe Mengen Naphthorxthinoxyd (HIL., SM., Soc. 99, 414; CR., R., SM., Soc. 101, 1149). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz oder bei der Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung entsteht Dimethylsulfid (N., SM., Soc. 103, 341). Gibt mit alkoh.  $FeCl_3$ -Lösung nach CRYMBLE, ROSS, SMILES (Soc. 101, 1149) eine grüne, nach HINSBERG (J. pr. [2] 90, 345) eine blaue Färbung.

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, Soc. 1930, 957.

<sup>2)</sup> Zur Konstitution und Einheitlichkeit des Sulfons vgl. WARREN, SMILES, Soc. 1930, 961.

<sup>3)</sup> Zur Konstitution der Verbindung und zur Reinheit des Produktes von HINSBERG vgl. WARREN, SMILES, Soc. 1930, 1327.

— Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser: PORAI-KOSCHITZ, D. R. P. 308909; C. 1919 II, 63; *Färb.* 13, 549. —  $\text{PbC}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ . Wird durch Essigsäure zersetzt (HINSBERG, *J. pr.* [2] 90, 346).

Dehydro-bis-oxynaphthyl-sulfid, Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  (S. 976)<sup>1)</sup>. B. Aus Bis-[2-oxynaphthyl-(1)]-sulfid durch Oxydation mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in Eisessig (HINSBERG, *J. pr.* [2] 90, 352). Aus Bis-[2-oxynaphthyl-(1)]-sulfoxyd bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid (HINS., *J. pr.* [2] 90, 348). Aus [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther („Iso- $\beta$ -naphtholsulfid“, S. 469) durch Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$  in Äther oder mit  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  in alkal. Lösung (HUTCHISON, SMILES, *Soc.* 105, 1745, 1750). — F: 158° (HILDITCH, SM., *Soc.* 99, 981). — Gibt bei längerer Einw. von Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur Bis-[2-oxynaphthyl-(1)]-sulfon (HINS., *J. pr.* [2] 90, 352). Macht aus KI-Lösung Jod frei (HIL., SM., *Soc.* 99, 982). Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig zu [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther („Iso- $\beta$ -naphtholsulfid“, S. 469) reduziert (HENRIQUES, B. 27, 3000; vgl. WARREN, SM., *Soc.* 1930, 958). Beim Kochen mit konz. Natriumäthylat-Lösung erfolgt Reduktion zu Bis-[2-oxynaphthyl-(1)]-sulfid (CHRISTOPHER, SM., *Soc.* 101, 717). Gibt mit 4 Atomen Brom in Eisessig die Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_4\text{S}$  (s. u.) (NOLAN, SM., *Soc.* 101, 1424; 103, 350). Durch Einw. von 8 Atomen Brom in Acetanhydrid entsteht ein grünes Bromid, das beim Kochen mit Eisessig Dibromisonaphthoxthin liefert (N., SM., *Soc.* 103, 350). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig die Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NS}$  (s. u.) (HUT., SM., *Soc.* 105, 1749). Geht leicht in Derivate des Isonaphthoxthins  $\text{C}_{10}\text{H}_6 < \text{O} > \text{C}_{10}\text{H}_6$  über (vgl. GHOSH, SM., *Soc.* 105,

1740); so entsteht beim Kochen mit Acetylchlorid oder mit Salzsäure in Eisessig oder bei längerer Einw. von methylalkoholischer Salzsäure Chlorisonaphthoxthin (CHR., SM., *Soc.* 101, 715; HINS., *J. pr.* [2] 91, 314), bei der Einw. von Acetyljodid in Acetanhydrid bei 0° und Reduktion der entstandenen Jodverbindung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  Isonaphthoxthin (GH., SM., *Soc.* 105, 1741), bei der Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure bei 80° Acetoxynaphthoxthin (CHR., SM., *Soc.* 101, 716); bei der Einw. von Thioessigsäure und Acetanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure erhält man je nach den Mengenverhältnissen Acetylmercaptoisonaphthoxthin oder Carboxymethylmercaptoisonaphthoxthin (GH., SM., *Soc.* 105, 1400). — Gibt ein braunrotes Semicarbazon, das sich bei 175° zersetzt (HINS., *J. pr.* [2] 91, 314). — Verbindung mit Thioessigsäure  $2\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_4\text{OS}$ . Gelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 168—169° (GH., SM., *Soc.* 105, 1400).

Die im *Hptw.* (S. 977) als Bis-phenylhydrazon  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$  beschriebene Verbindung ist ein Monophenylhydrazon  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{ON}_3\text{S}$  (HINSBERG, *J. pr.* 91, 312).

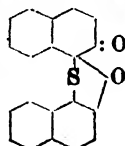
p-Nitro-phenylhydrazon aus Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{OS}$ . B. Aus Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid und p-Nitro-phenylhydrazin in heißem Eisessig (HINSBERG, *J. pr.* [2] 91, 312). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 207°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen violett.

Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$ . B. Aus Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid und Brom in Eisessig (NOLAN, SMILES, *Soc.* 101, 1424). Aus [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther („Iso- $\beta$ -naphtholsulfid“, S. 469) und Brom in Eisessig (N., SM.). — Orangefarbene Platten (aus wäbr. Aceton). F: 167°. — Geht bei Behandlung mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Pyridin oder Eisessig in die Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$  (s. u.) über.

Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$ . B. Durch Einw. von Brom auf Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid oder auf [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther („Iso- $\beta$ -naphtholsulfid“, S. 469) und Behandlung der entstehenden Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Pyridin oder Eisessig (NOLAN, SMILES, *Soc.* 101, 1424). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 213° (N., SM., *Soc.* 103, 351). Leicht löslich in Tetrachloräthan und Pyridin, schwer in Aceton und Essigsäure. — Gibt mit Anilin eine bei 238° schmelzende Substanz (gelbe Nadeln).

Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NS}$ . B. Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig auf Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid bei 15–16° oder auf [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther („Iso- $\beta$ -naphtholsulfid“, S. 469) bei 0° (HUTCHISON, SMILES, *Soc.* 105, 1746, 1749). Neben viel 1,6-Dinitro-naphthol-(2) bei der Einw. von Salpetersäure in Eisessig bei 0° auf Bis-[2-oxynaphthyl-(1)]-sulfid (H., SM.). — Orangefarbene Prismen (aus Aceton). F: 199°. Schwer löslich in heißem Aceton. — Gibt mit Salpetersäure in Gegenwart von etwas Schwefelsäure die Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$  (S. 472) (H., SM., *Soc.* 105, 1747). Liefert

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1930] stellen WARREN, SMILES (*Soc.* 1930, 958; vgl. a. STEVENSON, SMILES, *Soc.* 1930, 1740) für diese Verbindung die nebenstehende Formel auf.



beim Kochen mit Acetylchlorid Chlornitroisonaphthoxthin (H., Sm., Soc. 105, 1748). Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure Nitroacetoxyisonaphthoxthin (GHOSH, SM., Soc. 107, 1147). — Das Phenylhydrazon  $C_{24}H_{17}O_2N_2S$  bildet orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 190° (H., Sm., Soc. 105, 1747).

Verbindung  $C_{20}H_{10}O_4N_2S$ . B. Aus der Verbindung  $C_{20}H_{11}O_4NS$  durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Gegenwart von etwas Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (HUTCHISON, SMILES, Soc. 105, 1747). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 253°. Sehr wenig löslich in heißem Eisessig.

Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfoxyd, 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthylsulfoxyd  $C_{20}H_{14}O_4S = (HO \cdot C_{10}H_7)_2SO$ . B. Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und 1 Mol Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 30° (HINSBERG, J. pr. [2] 90, 347). — Prismen (aus Essigester). F: 162° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig  $\beta$ -Naphthol und 2-Oxy-1-mercaptanaphthalin, das durch Luftsauerstoff zu 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyldisulfid oxydiert wird (H., J. pr. [2] 91, 310).  $\beta$ -Naphthol entsteht ferner durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei gewöhnlicher Temperatur, durch Einw. von konz. Salzsäure in Eisessig bei Wasserbadtemperatur oder von methylalkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Kochen mit Natronlauge (H., J. pr. [2] 90, 349; 91, 311). Liefert bei kurzer Einw. von Essigsäureanhydrid Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid, bei etwas längerer Einw. Acetoxyisonaphthoxthin (H., J. pr. [2] 90, 348). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne, mit  $FeCl_3$  in verd. Alkohol eine violette Färbung (H., J. pr. [2] 90, 347).

Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfon, 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthylsulfon  $C_{20}H_{14}O_4S = (HO \cdot C_{10}H_7)_2SO_2$ . B. Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 100° (HINSBERG, J. pr. [2] 90, 350; 93, 279). Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid bei gewöhnlicher Temperatur (H., J. pr. [2] 90, 352). — Prismen (aus Eisessig). F: 235° (Zers.) (H., J. pr. [2] 93, 279). Schwer löslich in heißem Alkohol. — Wird durch  $K_3Fe(CN)_6$  in alkal. Lösung zu „Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfon“ (s. u.) oxydiert. Gibt beim Erhitzen mit Wasser oder mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180°  $\beta$ -Naphthol. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser auf 200° entsteht [Naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue, mit  $FeCl_3$  in Alkohol eine violette Färbung.

Verbindung  $C_{20}H_{12}O_4S$  („Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfon“<sup>1)</sup>). B. Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfon und  $K_3Fe(CN)_6$  in alkal. Lösung (HINSBERG, J. pr. [2] 90, 351). — Gelbliche Krystalle (aus Chloroform). F: 244°. Löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig. Unlöslich in Alkalien. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig [Naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äther (H., J. pr. [2] 91, 320; B. 48, 2092), mit Zinkstaub und konz. Ammoniak in Methanol oder mit  $Na_2S$  in wäbr. Methanol „Iso- $\beta$ -naphtholsulfon“ (s. u.) (H., J. pr. [2] 91, 322; 93, 285). Reagiert nicht mit Hydroxylamin oder mit p-Nitro-phenylhydrazin (H., J. pr. [2] 91, 318).

Verbindung  $C_{20}H_{12}O_4S$  („Iso- $\beta$ -naphtholsulfon“<sup>1)</sup>). B. Durch Reduktion der Verbindung  $C_{20}H_{12}O_4S$  (s. o.) mit Zinkstaub und konz. Ammoniak in Methanol oder mit  $Na_2S$  in wäbr. Methanol (HINSBERG, J. pr. [2] 91, 321; 93, 285). — Farblos. Schmilzt unscharf bei ca. 110—125°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Löslich in Natronlauge,  $Na_2CO_3$ -Lösung und  $NaHCO_3$ -Lösung. — Wird durch  $K_3Fe(CN)_6$  in alkal. Lösung zur Verbindung  $C_{20}H_{12}O_4S$  zurückoxydiert. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Methanol [Naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äther; dieser bildet sich auch beim längeren Aufbewahren oder beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser auf 180—200°. Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und etwas Acetanhydrid die Verbindung  $C_{20}H_{12}O_4S$  vom Schmelzpunkt 95° (s. u.) und ein Produkt, das mit p-Nitro-phenylhydrazin  $\beta$ -Naphthochinon-mono-phenylhydrazon, mit o-Phenylendiamin Naphthophenazin liefert. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in Methanol erhält man ebenfalls die Verbindung  $C_{20}H_{12}O_4S$  vom Schmelzpunkt 95°, während bei der Einw. von Acetylchlorid bei 10° das Isomere vom Schmelzpunkt 83° entsteht. Gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-[1-methylsulfon-naphthyl-(2)]-äther (S. 470). Beim Erwärmen mit p-Nitro-benzoylchlorid in verd. Sodälösung auf 80° entstehen gelbe, in Alkalien unlösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 202°. Liefert mit Benzolsulfochlorid in verd. Sodälösung eine Verbindung  $C_{22}H_{12}O_4S_2$ , die aus Essigsäure in gelblichen Nadeln mit 1 Mol Wasser kristallisiert und gegen 120° schmilzt. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine gelbgrüne Färbung.

Verbindung  $C_{20}H_{12}O_4S$  vom Schmelzpunkt 95°. B. Aus der Verbindung  $C_{20}H_{14}O_4S$  (s. o.) beim Erwärmen mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid oder mit konz. Salzsäure in Methanol (HINSBERG, J. pr. [2] 93, 290). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig + Ameisen-

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, Soc. 1930, 1327.

säure). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Löslich in Alkalien mit brauner Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Methanol [Naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äther. Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid eine gelbe, bei ca. 120° schmelzende Substanz. — Liefert ein braunrotes, nicht umkrystallisierbares p-Nitro-phenylhydrazon  $C_{10}H_7O_2N_2S$ .

Verbindung  $C_{18}H_{14}O_2S$  vom Schmelzpunkt 83°. B. Aus der Verbindung  $C_{20}H_{14}O_2S$  (S. 472) durch kurze Einw. von Acetylchlorid bei 10° (HINSBERG, *J. pr.* [2] 93, 296). — Nicht rein erhalten. Braunrote Nadeln (aus Methanol). F: 83°; wird bei ca. 100° dünnflüssig. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther („Iso- $\beta$ -naphtholsulfid“, S. 469). Wird durch Acetylchlorid bei längerer Einw. bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen in Chlorisonaphthorhin und Dichlorisonaphthorhin umgewandelt (H., *J. pr.* [2] 93, 297; vgl. *J. pr.* [2] 91, 324). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Bis-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-sulfid, 2,2'-Dimethoxy-1,1'-dinaphthylsulfid  $C_{18}H_{14}O_2S = (CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7)_2S$  (S. 977). B. Aus  $\beta$ -Naphthol-methyläther und  $SCl_2$  in Chloroform (NOLAN, SMILES, *Soc.* 103, 345). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 184°. — Liefert mit überschüssigem Brom 1,6-Dibrom-2-methoxy-naphthalin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Bis-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-sulfon, 2,2'-Dimethoxy-1,1'-dinaphthylsulfon  $C_{18}H_{14}O_4S = (CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7)_2SO_2$ . B. Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfon durch Kochen mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (HINSBERG, *J. pr.* [2] 93, 283). — Krystalle (aus Eisessig). F: ca. 205° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig und Chloroform. — Wird beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure erst grün, dann violett. Gibt beim Kochen mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure  $\beta$ -Naphthol-methyläther.

2-Acetoxy-1-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin, [2-Nitro-phenyl]-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{19}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus [2-Nitro-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, FARR, *A.* 391, 86). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 101°. Leicht löslich in warmem Eisessig und warmem Benzol, schwer in Benzin.

2-Acetoxy-1-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin, [4-Nitro-phenyl]-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{19}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus [4-Nitro-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (ZINCKE, LENHARDT, *A.* 400, 26). — Gelbliche Nadeln (aus Benzin). F: 111°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin.

2-Acetoxy-1-[2-nitro-4-methyl-phenylmercapto]-naphthalin, [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{19}H_{15}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Aus [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (ZINCKE, RÖSE, *A.* 406, 126). — Gelbliche Krystalle (aus Toluol + Benzin). F: 124°.

2-Acetoxy-1-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthalin, [1-Chlor-naphthyl-(2)]-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{19}H_{13}O_4ClS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_{10}H_7Cl$ . B. Aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (ZINCKE, EISMAYER, *B.* 51, 766). — Nadeln (aus Benzin). F: 123–124°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Bis-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid, 2,2'-Diacetoxy-1,1'-dinaphthylsulfid  $C_{20}H_{16}O_4S = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7)_2S$  (S. 977). B. Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure bei 80° (NOLAN, SMILES, *Soc.* 103, 346). — Wird durch Brom in Eisessig oder Acetanhydrid kaum angegriffen.

Bis-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfon, 2,2'-Diacetoxy-1,1'-dinaphthylsulfon  $C_{20}H_{16}O_6S = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7)_2SO_2$ . B. Aus Bis-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Wasserstoffperoxyd in Eisessig (HINSBERG, *J. pr.* [2] 93, 283). Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfon und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (H.). — Prismen (aus Chloroform). F: 220°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, leichter in heißem Chloroform. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 200° Naphthoxthindioxyd  $C_{10}H_6 \cdot \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ SO_2 \end{smallmatrix} \cdot C_{10}H_6$  (Syst. No. 2682) (H., *J. pr.* [2] 93, 281).

[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-[1-acetylmercapto-naphthyl-(2)]-äther, Diacetat des „Iso- $\beta$ -naphtholsulfids“  $C_{20}H_{16}O_4S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther („Iso- $\beta$ -naphtholsulfid“, S. 469) durch Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure (NOLAN, SMILES, *Soc.* 103, 346) oder in Gegenwart von Chinolin (HINSBERG, *J. pr.* [2] 90, 346). — Krystalle (aus Alkohol

beim Verdunsten) (H., J. pr. [2] 91, 309). F: ca. 75° (N., Sm.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (N., Sm.). — Geht durch Einw. von kaltem alkoholischem Ammoniak in Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid über (N., Sm.). Gibt mit 8 Atomen Brom in Eisessig ein grünes Bromid, das beim Erwärmen mit Lösungsmitteln in Isonaphthoxthin übergeht (N., Sm.). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat Isonaphthoxthin und geringe Mengen Bis-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid (N., Sm.).

Die im *Hphw.* (S. 978) als Diacetat des Iso-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfids beschriebene Verbindung ist als Isonaphthoxthin (Syst. No. 2682) erkannt worden (NOLAN, SMILES, Soc. 108, 347, 909; vgl. HINSBERG, J. pr. [2] 90, 346).

Bis - [2 - oxy - naphthyl - (1) - disulfid, 2,2'-Dioxy - 1,1'-dinaphthylidisulfid  $C_{20}H_{14}O_2S_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$  (S. 977). B. Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfoxyd durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und Oxydation des entstandenen Mercaptans an der Luft (HINSBERG, J. pr. [2] 91, 310). — F: 171°.

2,2'-Bis - [2 - oxy - naphthyl - (1) - oxy] - 1,1'-dinaphthylidisulfid  $C_{40}H_{30}O_4S_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$  (1). B. Durch Oxydation von [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[1-mercapto-naphthyl-(2)]-äther („Iso- $\beta$ -naphtholsulfid“, S. 469) mit Wasserstoffperoxyd und etwas Eisessig in Aceton (HINSBERG, J. pr. [2] 91, 316). — Hellgelbe Nadeln mit 1  $CHCl_3$  (aus Chloroform + Petroläther); F: 141° (Zers.). Hellgelbe Krystalle mit 1  $H_2O$  (?) (aus wäßr. Aceton); F: 143° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 130—140° oder beim Erwärmen mit Alkalien Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfid (S. 471). Oxydation mit Wasserstoffperoxyd: H., J. pr. [2] 91, 318. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig „Iso- $\beta$ -naphtholsulfid“ zurück.

Bis-[4-chlor-1-oxy-naphthyl-(2)]-sulfid, 4,4'-Dichlor-1,1'-dioxy-2,2'-dinaphthyl-sulfid  $C_{20}H_{12}O_2Cl_2S = (HO \cdot C_{10}H_4Cl)_2S$ . B. Aus 4-Chlor-naphthol-(1) und 0,5 Mol  $SCl_2$  in Chloroform (CHRISTOPHER, SMILES, Soc. 101, 717). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (Zers.). — Wird in alkal. Lösung durch Luft oder in äther. Lösung durch  $FeCl_3$  leicht oxydiert.

2. 1,3-Dioxy-naphthalin, Naphthoresorcin  $C_{10}H_6O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$  (S. 978). Wird in alkal. Lösung durch Luft zu 2-Oxy-naphthochinon-(1,4) bzw. 4-Oxy-naphthochinon-(1,2) oxydiert (R. MEYER, WOLFSLEBEN, B. 44, 1962). Gibt mit Chlor in Eisessig das Hydrat des 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalins (ZINCKE, EGLY, A. 300, 191; M., W.). Liefert mit 4 Atomen Brom in Eisessig 2,4-Dibrom-1,3-dioxy-naphthalin, mit 8 Atomen Brom in Eisessig 2,4,x-Tribrom-1,3-dioxy-naphthalin, mit 8 Atomen Brom in Wasser 2,4,4-Tribrom-1,3-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (M., W., B. 44, 1958). Gibt mit Chloroform in wäßr. oder alkoh. Natronlauge gelblichrote, bei längerem Kochen orange-gelb werdende, grünlichgelb fluoreszierende Lösungen (FORMÁNEK, KNOF, Fr. 56, 289). Zur Farbenreaktion des 1,3-Dioxy-naphthalins mit Oxocarbonsäuren vgl. NEUBERG, Bio. Z. 24, 436. — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol  $C_{10}H_6O_2 + C_6H_3O_6N_3$ . Ziegelrote Nadeln. F: 174,5° (SUBBOROUGH, Soc. 109, 1345).

2,4-Dibrom-1,3-dioxy-naphthalin  $C_{10}H_6O_2Br_2 = C_{10}H_4Br_2(OH)_2$ . B. Aus 1,3-Dioxy-naphthalin und 4 Atomen Brom in Eisessig unter Eiskühlung (R. MEYER, WOLFSLEBEN, B. 44, 1958). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 128—129°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft braun.

Diacetat  $C_{14}H_{10}O_4Br_2 = C_{10}H_4Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Krystalle (aus Methanol). F: 125° (M., W., B. 44, 1959). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

2,4,x-Tribrom-1,3-dioxy-naphthalin  $C_{10}H_6O_2Br_3 = C_{10}H_3Br_3(OH)_2$ . B. Aus 1,3-Dioxy-naphthalin und 8 Atomen Brom in Eisessig (M., W., B. 44, 1959). — Nadeln (aus  $CS_2$ ). F: 186° (Zers.).

Diacetat  $C_{14}H_8O_4Br_3 = C_{10}H_3Br_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2,4,x-Tribrom-1,3-dioxy-naphthalin und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (M., W., B. 44, 1959). Aus 2,4,4-Tribrom-1,3-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin beim Kochen mit Acetylchlorid (M., W.). — Nadeln und Prismen (aus Eisessig). F: 182°.

3. 1,4-Dioxy-naphthalin,  $\alpha$ -Naphthohydrochinon  $C_{10}H_6O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$  (S. 979). B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Acidobenzol auf  $\alpha$ -Naphthochinon (WOLFF, A. 399, 278). — Krystalle (aus Toluol). F: 192°.

<sup>1)</sup> Zur Auffassung als Disulfid und zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. nach dem Literatur-Schlustermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] LESSER, GAD, B. 56, 968; WARREN, SMILES, Soc. 1930, 958.

**1-Oxy-4-methoxy-naphthalin**  $C_{11}H_{10}O_2 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 979). B. Man erhitzt salzsaures 1-Oxy-4-amino-naphthalin im Autoklaven mit Methanol auf 170—180° (Höchster Farb., D. R. P. 234411; C. 1911 I, 1618; *Frdl.* 10, 179). — F: 131°.

**1.4-Diacetoxy-naphthalin**  $C_{14}H_{10}O_4 = C_{10}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (S. 979). F: 128° (WOLFF, A. 399, 279).

**4-Oxy-1-mercapto-naphthalin**, [4-Oxy-naphthyl-(1)]-mercaptan  $C_{10}H_7OS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot SH$ . B. Aus 4-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin durch Erwärmen mit einer Lösung von  $Na_2S$  in Natronlauge (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 127). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. — Bewirkt auf der Haut Reizerscheinungen.

**4-Oxy-1-methylmercapto-naphthalin**, Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{11}H_{10}OS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Durch Verseifung von 4-[Carbäthoxy-oxy]-1-methylmercapto-naphthalin mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 128). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. — Gibt mit Brom in Eisessig ein rotbraunes Dibromid, das an der Luft in eine grüne Verbindung übergeht.

**Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfoxyd**  $C_{11}H_{10}O_2S = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Durch Verseifung von Methyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfoxyd mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 128). — Krystalle (aus Chloroform), Nadeln (aus Methanol). F: 157° (Zers.). Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Benzin, in Wasser etwas löslich.

**4-Oxy-1-methylsulfon-naphthalin**, Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfon  $C_{11}H_{10}O_3S = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Verseifung von Methyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfon mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 128). — Krystalle (aus Methanol). F: 227°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzin, sehr wenig in Benzin.

**4-Methoxy-1-methylmercapto-naphthalin**, Methyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{11}H_{11}OS = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Oxy-1-mercapto-naphthalin und Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 128). — Nadeln (aus Eisessig). F: 63°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**4-Oxy-1-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin**, [2-Nitro-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{16}H_{11}O_2NS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid und  $\alpha$ -Naphthol in Äther (ZINCKE, FARR, A. 391, 85). — Rote Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 186°. Ziemlich löslich in Benzol, Äther, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. Löslich in Alkalien mit dunkelroter Farbe. — Gibt in alkal. Lösung mit Diazoverbindungen rote Farbstoffe. — Kaliumsalz. Metallglänzende rotbraune Blättchen.

**4-Oxy-1-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin**, [4-Nitro-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{16}H_{11}O_2NS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid und  $\alpha$ -Naphthol in Äther (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 25). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 172°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. Löslich in Alkalien mit roter Farbe. — Gibt in alkal. Lösung mit Diazoverbindungen rote Farbstoffe.

**4-Oxy-1-[4-chlor-2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin**, [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{16}H_{10}O_2NSCl = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ . B. Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid und  $\alpha$ -Naphthol in Äther (ZINCKE, A. 416, 102). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 154—155°. Ziemlich löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzin. Löslich in verd. Alkalien mit braunroter Farbe.

**4-Oxy-1-[2-nitro-4-methyl-phenylmercapto]-naphthalin**, [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{17}H_{13}O_2NS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und  $\alpha$ -Naphthol in Chloroform (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 125). — Bräunliche Krystalle (aus Toluol + Benzin). F: 205°. Ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther. Löslich in Alkalien mit dunkelroter Farbe.

**4-Oxy-1-benzylmercapto-naphthalin**, Benzyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{11}H_{10}OS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Verseifung von 4-[Carbäthoxy-oxy]-1-benzylmercapto-naphthalin mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 129). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 105°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Benzin. — Färbt sich an der Luft bläulich.

**4-Oxy-1-benzylsulfon-naphthalin**, Benzyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfon  $C_{11}H_{10}O_3S = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Verseifung von 4-[Carbäthoxy-oxy]-1-benzylsulfon-naphthalin mit wäbrig-alkoholischem Alkali (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 129). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 210°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin.



4-Oxy-1-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthalin, [1-Chlor-naphthyl-(2)]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{10}H_7OClS = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_{10}H_6Cl$ . B. Aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid und  $\alpha$ -Naphthol in siedendem Benzol (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 765). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 116–118°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, schwerer in Benzin. In 1 n-Alkali beim Erwärmen vollständig löslich. — Wird durch Hypobromit zu einem blaugrünen Produkt oxydiert.

4-Acetoxy-1-methylmercapto-naphthalin, Methyl-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{13}H_{11}O_2S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, RUFFERSBERG, B. 48, 128). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

4-Acetoxy-1-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin, [2-Nitro-phenyl]-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{18}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus [2-Nitro-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, FARR, A. 391, 86). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 125–126°. Leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig, schwer in Benzin.

4-Acetoxy-1-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin, [4-Nitro-phenyl]-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{18}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus [4-Nitro-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 25). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Benzin). F: 85°. Ziemlich löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin.

4-Acetoxy-1-[2-nitro-4-methyl-phenylmercapto]-naphthalin, [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{19}H_{15}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Aus [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, RÖSE, A. 406, 125). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 149°.

4-Acetoxy-1-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthalin, [1-Chlor-naphthyl-(2)]-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{19}H_{15}O_4ClS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_{10}H_6Cl$ . B. Aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 765). — Krystalle (aus Benzin). F: 138° bis 139°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzin.

4-Acetoxy-1-acetylmercapto-naphthalin  $C_{14}H_{11}O_2S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Oxy-1-mercapto-naphthalin und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (ZINCKE, RUFFERSBERG, B. 48, 127). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77°. Leicht löslich.

4-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin  $C_{11}H_9O_3S = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SH$ . B. Aus 1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid durch Reduktion mit Zinkstaub und etwas konz. Salzsäure in Alkohol (ZINCKE, RUFFERSBERG, B. 48, 123). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzin. Löslich in Alkalien. — Bewirkt auf der Haut Reizerscheinungen.

4-[Carbäthoxy-oxy]-1-methylmercapto-naphthalin, Methyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{14}H_{11}O_3S = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 4-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin und Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung (ZINCKE, RUFFERSBERG, B. 48, 124). — Gibt beim Erwärmen mit  $HNO_3$  (D: 1,4) in Eisessig Methyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfoxyd und wenig 3(?)-Nitro-4-[carbäthoxy-oxy]-1-methylsulfoxyd-naphthalin. — Blättchen (aus Alkohol). F: 55°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Methyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfoxyd  $C_{14}H_{11}O_4S = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Aus dem entsprechenden Sulfid (s. o.) durch Einw. von Brom in Chloroform und Behandlung des entstandenen Dibromids (s. u.) mit Eiswasser oder durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (ZINCKE, RUFFERSBERG, B. 48, 125). — Blätter oder Nadeln (aus Äther + Benzin). F: 81°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Äther und Alkohol, schwer in Benzin, sehr wenig in Wasser. — Methyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfiddibromid  $C_{14}H_{11}O_3Br_2S = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SBr_2 \cdot CH_3$ . B. s. o. Rotbraune Blättchen. Verliert beim Aufbewahren Brom. Gibt beim Kochen mit Wasser das entsprechende Sulfoxyd; beim Kochen mit Eisessig außerdem 3(?)-Brom-4-[carbäthoxy-oxy]-1-methylmercapto-naphthalin (Z., R.; vgl. R., Dissertation [Marburg 1914], S. 40).

4-[Carbäthoxy-oxy]-1-methylsulfon-naphthalin, Methyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfon  $C_{14}H_{11}O_4S = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem entsprechenden Sulfid (s. o.) und Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ZINCKE, RUFFERSBERG, B. 48, 126). — Nadeln oder Prismen (aus Eisessig oder Benzol + Benzin). F: 128–129°. Leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Benzin.

4-[Carbäthoxy-oxy]-1-benzylmercapto-naphthalin, Benzyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{20}H_{16}O_2S = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin und Benzylchlorid in sodaalkalischer Lösung (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 126). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 90°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Eisessig und Äther. — Einw. von Chlor: Z., R.

4-[Carbäthoxy-oxy]-1-benzylsulfon-naphthalin, Benzyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfon  $C_{20}H_{16}O_4S = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem entsprechenden Sulfid (s. o.) und Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 127). — Nadeln (aus Eisessig). F: 130°. Leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

4-[Carbäthoxy-oxy]-1-acetylmercapto-naphthalin  $C_{15}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 4-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 124). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid, 4,4'-Dioxy-1,1'-dinaphthylidisulfid  $C_{20}H_{14}O_2S_2 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ . B. Aus 4,4'-Bis-[carbäthoxy-oxy]-1,1'-dinaphthylidisulfid durch Verseifen mit Natronlauge und etwas Alkohol (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 127). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Benzol, schwer in Benzin. Leicht löslich in Alkalien.

Bis-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-disulfid, 4,4'-Diacetoxy-1,1'-dinaphthylidisulfid  $C_{24}H_{18}O_6S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 4,4'-Dioxy-1,1'-dinaphthylidisulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 128). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Bis-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-disulfid, 4,4'-Bis-[carbäthoxy-oxy]-1,1'-dinaphthylidisulfid  $C_{26}H_{20}O_6S_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin durch Oxydation mit  $FeCl_3$ -Lösung in Eisessig oder mit Schwefelsäure in Acetanhydridlösung (ZINCKE, RUPPERSBERG, B. 48, 124). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzin.

3(?)-Brom-4-[carbäthoxy-oxy]-1-methylmercapto-naphthalin  $C_{14}H_{13}O_2BrS = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot Br \cdot S \cdot CH_3$ . B. Neben Methyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfoxyd beim Kochen von Methyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfidibromid mit Eisessig (RUPPERSBERG, Dissertation [Marburg 1914], S. 40; vgl. ZINCKE, R., B. 48, 125). — Nadeln (aus Eisessig). F: 85°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3(?)-Nitro-4-[carbäthoxy-oxy]-1-methylsulfoxyd-naphthalin  $C_{14}H_{13}O_6NS = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot (NO_2) \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Neben Methyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfoxyd beim Erwärmen von Methyl-[4-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfid mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (RUPPERSBERG, Dissertation [Marburg 1914], S. 46; vgl. ZINCKE, R., B. 48, 125). — Gelbbraune Nadeln (aus Methanol). F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther, schwer in Benzin.

4. 1.5-Dioxy-naphthalin  $C_{10}H_6O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$  (S. 980). Reinigung des technischen 1.5-Dioxy-naphthalins: O. FISCHER, BAUER, J. pr. [2] 94, 13. — F: 258° (F., B.). — Gibt mit salpetriger Säure 5-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (F., B., J. pr. [2] 94, 21; 95, 262). Liefert beim Erhitzen mit  $KHCO_3$  auf 220–230°, zweckmäßig unter Verdünnung mit Trichlorbenzol, 1.5-Dioxy-naphthalin-dicarbonsäure-(2.6) (v. HEMMELMAYR, M. 38, 84; 43, 61; D. R. P. 296035, 296501; C. 1917 I, 351, 547; Frdl. 13, 12, 291). Gibt mit diazotiertem Anilin 4-Benzolazo-1.5-dioxy-naphthalin; reagiert analog mit diazotiertem p-Nitro-anilin und mit diazotierter Anthranilsäure, während bei der Einw. von diazotiertem o-Aminophenol 2-[2-Oxy-benzolazo]-1.5-dioxy-naphthalin, bei der Einw. von diazotierter 2-Aminophenol-sulfonsäure-(4) die entsprechende Sulfonsäure (Diamantschwarz, vgl. Syst. No. 2158) entsteht (F., B., J. pr. [2] 94, 22; 95, 261; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 157786; C. 1905 I, 431; Frdl. 7, 411). Durch Einw. von überschüssigem diazotiertem Anilin in stark alkalischer Lösung entsteht ein Disazofarbstoff (F., B., J. pr. [2] 94, 23). Gibt mit Cineol eine gelbe Additionsverbindung, die durch Alkali leicht gespalten wird (COHN, P. C. H. 53, 32).

1-Oxy-5-methoxy-naphthalin  $C_{11}H_{10}O_2 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 980). B. Aus 1.5-Dioxy-naphthalin und etwas mehr als 1 Mol Dimethylsulfat in Gegenwart von 1½ Mol KOH bei 50–60° (O. FISCHER, BAUER, J. pr. [2] 94, 15). — Nadeln (aus Ligroin, Wasser oder Essigsäure). F: 140°. — Liefert mit salpetriger Säure 5-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2).

**1.5-Dimethoxy-naphthalin**  $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_8(O \cdot CH_3)_2$  (S. 980). F: 181—182° (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] 94, 14). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

**1.5-Diäthoxy-naphthalin**  $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_8(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 1.5-Dioxy-naphthalin und Diäthylsulfat in alkal. Lösung (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] 94, 14). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Pyridin und Ligroin, sehr wenig in Wasser.

**1-Methoxy-5-acetoxy-naphthalin**  $C_{13}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 68° (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] 94, 16). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser.

**1-Methoxy-5-chloracetoxy-naphthalin**  $C_{13}H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Aus 1-Oxy-5-methoxy-naphthalin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] 94, 16). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin.

**1.5-Bis-chloracetoxy-naphthalin**  $C_{14}H_{10}O_4Cl_2 = C_{10}H_6(O \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$ . B. Aus 1.5-Dioxy-naphthalin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] 94, 13). — Nadeln (aus Ligroin).

**x-Brom-1.5-dimethoxy-naphthalin**  $C_{12}H_{10}O_2Br = C_{10}H_6Br(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 1.5-Dimethoxy-naphthalin und 1 Mol Brom in Benzol (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] 94, 15). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin und Pyridin, schwer in kaltem Petroläther.

**2-Nitroso-1.5-dioxy-naphthalin**  $C_{10}H_8O_2N = ON \cdot C_{10}H_6(OH)_2$  ist desmotrop mit 5-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2), Syst. No. 778.

**2-Nitroso-1-oxy-5-methoxy-naphthalin**  $C_{11}H_8O_3N = HO \cdot C_{10}H_6(NO) \cdot O \cdot CH_3$  ist desmotrop mit 5-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2), Syst. No. 778.

**5-Oxy-1-mercapto-naphthalin**, [5-Oxy-naphthyl-(1)]-mercaptan  $C_{10}H_8OS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot SH$ . B. Aus 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin durch Kochen mit verd. Natronlauge unter Zusatz von etwas  $Na_2S$  (RENNERT, B. 48, 465). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. — Wird in alkal. Lösung an der Luft leicht oxydiert.

**5-Oxy-1-methylmercapto-naphthalin**, Methyl-[5-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{11}H_{10}OS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-methylmercapto-naphthalin durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge (RENNERT, B. 48, 466). — Blättchen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin.

**5-Oxy-1-methylsulfon-naphthalin**, Methyl-[5-oxy-naphthyl-(1)]-sulfon  $C_{11}H_{10}O_3S = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-methylsulfon-naphthalin durch Verseifung mit Natronlauge (RENNERT, B. 48, 467). Aus dem Silbersalz der 1-Oxy-naphthalin-sulfinsäure-(5) und Methyljodid (R., B. 48, 468). — Nadeln (aus Wasser). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser.

**5-Methoxy-1-methylmercapto-naphthalin**, Methyl-[5-methoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{12}H_{12}OS = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung auf 5-Oxy-1-mercapto-naphthalin oder auf 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin (RENNERT, B. 48, 467). — Blättchen (aus Eisessig). F: 134°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**5-Methoxy-1-methylsulfon-naphthalin**, Methyl-[5-methoxy-naphthyl-(1)]-sulfon  $C_{12}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Oxy-naphthalin-sulfinsäure-(5) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (RENNERT, B. 48, 468). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin.

**5-Oxy-1-benzylmercapto-naphthalin**, Benzyl-[5-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{17}H_{14}OS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Verseifen von 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-benzylmercapto-naphthalin mit alkoh. Alkali (RENNERT, B. 48, 467). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 130°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin.

**5-Oxy-1-benzylsulfon-naphthalin**, Benzyl-[5-oxy-naphthyl-(1)]-sulfon  $C_{17}H_{14}O_3S = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Verseifen von 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-benzylsulfon-naphthalin (RENNERT, B. 48, 468). — Nadeln (aus Eisessig). F: 234°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

**5-Acetoxy-1-methylmercapto-naphthalin**, Methyl-[5-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{12}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Oxy-1-methylmercapto-naphthalin und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (RENNERT, B. 48, 467). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol.

**5-Acetoxy-1-benzylmercapto-naphthalin**, Benzyl-[5-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{19}H_{16}O_2S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 5-Oxy-1-benzylmercapto-naphthalin und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (RENNERT, B. 48, 467). — Blättchen (aus Eisessig). F: 157°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol.

**5-Acetoxy-1-benzylsulfon-naphthalin**, Benzyl-[5-acetoxy-naphthyl-(1)]-sulfon  $C_{19}H_{16}O_4S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 5-Oxy-1-benzylsulfon-naphthalin und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (RENNERT, B. 48, 468). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig.

**5-Acetoxy-1-acetylmercapto-naphthalin**  $C_{14}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Oxy-1-mercapto-naphthalin und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (RENNERT, B. 48, 466). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**5-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin**  $C_{13}H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SH$ . B. Aus 1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(5)-chlorid durch Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol (RENNERT, B. 48, 463). — Krystalle (aus Alkohol). F: 41—42°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin. — Wird in alkal. Lösung an der Luft rasch oxydiert. Gibt mit Chlor in Chloroform bei Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch die Verbindung  $C_{13}H_7O_3Cl_2$  (s. u.).

Verbindung  $C_{13}H_7O_3Cl_2$ . B. Durch Einw. von Chlor auf 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin oder auf 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-benzylmercapto-naphthalin in Chloroform unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (R., B. 48, 469). — Nadeln (aus Benzin). F: 129—130°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. — Gibt beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge eine Verbindung  $C_{10}H_5O_3Cl_2$  (Nadeln; F: 172°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin).

**5-[Carbäthoxy-oxy]-1-methylmercapto-naphthalin**, Methyl-[5-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{11}H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin und Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung (RENNERT, B. 48, 463). — Nadeln (aus Methanol). F: 79°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzin. — Gibt mit Brom in Eisessig Methyl-[8(?)]-brom-5-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfidibromid (S. 480).

**5-[Carbäthoxy-oxy]-1-methylsulfon-naphthalin**, Methyl-[5-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfon  $C_{14}H_{14}O_4S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-methylmercapto-naphthalin und Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (RENNERT, B. 48, 464). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 94—95°. Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin.

**5-[Carbäthoxy-oxy]-1-benzylmercapto-naphthalin**, Benzyl-[5-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfid  $C_{20}H_{18}O_3S = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin und Benzylchlorid in sodaalkalischer Lösung (RENNERT, B. 48, 465). — Blättchen (aus Alkohol). F: 136—137°. Ziemlich löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Benzin. — Liefert mit Chlor in Eisessig 1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(5)-chlorid, in Chloroform eine Verbindung  $C_{13}H_7O_3Cl_2$  (s. o.).

**5-[Carbäthoxy-oxy]-1-benzylsulfon-naphthalin**, Benzyl-[5-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfon  $C_{20}H_{18}O_5S = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-benzylmercapto-naphthalin und Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (RENNERT, B. 48, 465). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Ziemlich löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Benzin.

**5-[Carbäthoxy-oxy]-1-acetylmercapto-naphthalin**  $C_{11}H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (RENNERT, B. 48, 463). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**Bis-[5-oxy-naphthyl-(1)]-disulfid**, **5,5'-Dioxy-1,1'-dinaphthylidisulfid**  $C_{20}H_{14}O_2S_2 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ . B. Durch Verseifen von 5,5'-Bis-[carbäthoxy-oxy]-1,1'-dinaphthylidisulfid mit alkoh. Alkali (RENNERT, B. 48, 466). Entsteht anscheinend bei der Einw. von Bromwasserstoff auf 1-Oxy-naphthalin-sulfinsäure-(5) (R., B. 48, 468). — Nadeln (aus Eisessig). F: 212°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. Löslich in Alkalien.

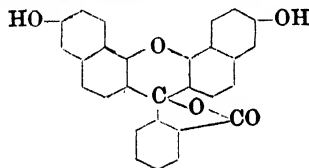
**Bis-[5-acetoxy-naphthyl-(1)]-disulfid**, **5,5'-Diacetoxy-1,1'-dinaphthylidisulfid**  $C_{24}H_{18}O_6S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 5,5'-Dioxy-1,1'-dinaphthylidisulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (RENNERT, B. 48, 466). — Blättchen (aus Eisessig). F: 164°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

**Bis-[5-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-disulfid**, **5,5'-Bis-[carbäthoxy-oxy]-1,1'-dinaphthylidisulfid**  $C_{28}H_{22}O_6S_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus

5-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin und  $FeCl_3$  in Alkohol auf dem Wasserbad (RENNERT, B. 48, 463). — Blättchen (aus Benzin). F: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzin.

8(P)-Brom-5-[carbäthoxy-oxy]-1-methylsulfoxyd-naphthalin  $C_{14}H_{13}O_4BrS = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7Br \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Aus 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-methylmercapto-naphthalin durch Einw. von Brom in Eisessig und Erwärmen des entstandenen Dibromids (s. u.) mit Wasser (RENNERT, B. 48, 464). — Nadeln (aus Benzin). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. — Methyl-[8(?)]-brom-5-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(1)]-sulfididibromid  $C_{14}H_{13}O_3Br_2S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7Br \cdot SBr_2 \cdot CH_3$ . Rotbraune Nadeln. F: 103° (Zers.). Verändert sich leicht.

5. 1.6-Dioxy-naphthalin  $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$  (S. 981). F: 137—138° (O. FISCHER, BAUER, J. pr. [2] 94, 1). — Gibt mit salpetriger Säure vorwiegend 6-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) und geringere Mengen 6-Oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) (F., B., J. pr. [2] 94, 3). Liefert beim Erhitzen mit  $KHCO_3$  und  $K_2CO_3$  auf 180° im Rohr 1.6-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(x) (v. HEMMELMAYR, M. 38, 86). Gibt mit 1 Mol Benzoldiazoniumchlorid in saurer Lösung 1.6-Dioxy-4-benzolazo-naphthalin, mit 2 Mol in Pyridinlösung 1.6-Dioxy-x.x-bis-benzolazo-naphthalin, mit 3 Mol in stark alkal. Lösung 1.6-Dioxy-x.x.x-tris-benzolazo-naphthalin (F., B., J. pr. [2] 94, 10). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 180—200° Dioxy-naphthofluoran (s. nebenstehende Formel) und geringe Mengen 2-[1.6-Dioxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (F., KÖNIG, B. 47, 1077; 50, 1011; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 275897; C. 1914 II, 100; Frdl. 12, 217).



1.6-Dimethoxy-naphthalin  $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_8(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 1.6-Dioxy-naphthalin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (O. FISCHER, BAUER, J. pr. [2] 94, 2). — Nadeln (aus Petroläther). F: 60—61°.

1.6-Diäthoxy-naphthalin  $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_8(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 1.6-Dioxy-naphthalin und Diäthylsulfat in alkal. Lösung (O. FISCHER, BAUER, J. pr. [2] 94, 2). — Nadeln (aus Ligroin). F: 83°.

2-Nitroso-1.6-dioxy-naphthalin  $C_{10}H_7O_3N = ON \cdot C_{10}H_5(OH)_2$  ist desmotrop mit 6-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2), Syst. No. 778.

4-Nitroso-1.6-dioxy-naphthalin  $C_{10}H_7O_3N = ON \cdot C_{10}H_5(OH)_2$  ist desmotrop mit 6-Oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4), Syst. No. 778.

6. 1.8-Dioxy-naphthalin  $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$  (S. 981). Färbt mit Metallsalzen gebeizte Wolle an (MÖHLAU, B. 52, 1733).

7. 2.3-Dioxy-naphthalin  $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$  (S. 982). (Vereinigt sich mit 1 Mol Benzochinon zu einem Chinhydron (SIEGMUND, M. 29, 1097; J. pr. [2] 83, 555). Gibt mit o-Amino-phenol im  $CO_2$ -Strom bei 200° 2.3-Benzo-phenoxazin und [2-Oxy-phenyl]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-amin (KEHRMANN, NEIL, B. 47, 3102).

8. 2.6-Dioxy-naphthalin  $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$ .

6-Oxy-2-mercapto-naphthalin, [6-Oxy-naphthyl-(2)]-mercaptan  $C_{10}H_7OS = HO \cdot C_{10}H_5 \cdot SH$ . B. Durch Verseifung von 6-[Carbäthoxy-oxy]-2-mercapto-naphthalin mit Alkali unter Zusatz von etwas Alkohol (ZINCKE, DEBESSE, B. 51, 357). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

6-Oxy-2-methylmercapto-naphthalin, Methyl-[6-oxy-naphthyl-(2)]-sulfid  $C_{11}H_{10}OS = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 6-[Carbäthoxy-oxy]-2-methylmercapto-naphthalin durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge (Z., D., B. 51, 357). — Blättchen (aus Benzol + Benzin). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin. — Liefert mit 4 Atomen Brom in Chloroform 1.5(?) - Dibrom-6-oxy-2-methylmercapto-naphthalin, bei Einw. von überschüssigem Brom Methyl-[1.5(?) - dibrom-6-oxy-naphthyl-(2)]-sulfididibromid.

Methyl-[6-oxy-naphthyl-(2)]-sulfoxyd  $C_{11}H_{10}O_3S = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Durch Verseifung von Methyl-[6-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(2)]-sulfoxyd mit alkoholisch-wässrigem Alkali (Z., D., B. 51, 359). — Nadeln (aus Wasser). F: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser. Leicht löslich in Alkalien.

**6-Oxy-2-methylsulfon-naphthalin, Methyl-[6-oxy-naphthyl-(2)]-sulfon**  $C_{11}H_{10}O_3S = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Verseifung von 6-[Carbäthoxy-oxy]-2-methylsulfon-naphthalin mit alkoholisch-wäbrigem Alkali (ZINCKE, DERESER, B. 51, 359). Aus dem Silbersalz der Naphthol-(2)-sulfinsäure-(6) und Methyljodid (Z., D., B. 51, 360). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 151—152°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Benzin. Leicht löslich in Alkalien.

**6-Methoxy-2-methylmercapto-naphthalin, Methyl-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-sulfid**  $C_{12}H_{12}OS = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Oxy-2-mercapto-naphthalin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ZINCKE, DERESER, B. 51, 358). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 105—106°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**6-Methoxy-2-methylsulfon-naphthalin, Methyl-[6-methoxy-naphthyl-(2)]-sulfon**  $C_{12}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung auf 6-Oxy-2-methylsulfon-naphthalin oder auf Naphthol-(2)-sulfinsäure-(6) (Z., D., B. 51, 359, 360). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**6-Acetoxy-2-methylmercapto-naphthalin, Methyl-[6-acetoxy-naphthyl-(2)]-sulfid**  $C_{13}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Oxy-2-mercapto-naphthalin und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (Z., D., B. 51, 358). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 74°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**6-Acetoxy-2-methylsulfon-naphthalin, Methyl-[6-acetoxy-naphthyl-(2)]-sulfon**  $C_{13}H_{14}O_5S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Oxy-2-methylsulfon-naphthalin und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (Z., D., B. 51, 359). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 145—146°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

**6-Acetoxy-2-acetylmercapto-naphthalin**  $C_{14}H_{16}O_3S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Oxy-2-mercapto-naphthalin und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (Z., D., B. 51, 357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**6-[Carbäthoxy-oxy]-2-mercapto-naphthalin**  $C_{13}H_{12}O_3S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SH$ . B. Aus 2-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid durch Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol (Z., D., B. 51, 355). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzin. — Oxydiert sich in feuchtem Zustande und in alkal. Lösung leicht zum entsprechenden Disulfid. Gibt mit Chlor in Eisessig 2-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid. — Bewirkt auf der Haut Entzündungen.

**6-[Carbäthoxy-oxy]-2-methylmercapto-naphthalin, Methyl-[6-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(2)]-sulfid**  $C_{14}H_{16}O_3S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_3$ . B. Aus 6-[Carbäthoxy-oxy]-2-mercapto-naphthalin und Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung (ZINCKE, DERESER, B. 51, 356). — Nadeln (aus Eisessig). F: 97°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin. — Gibt mit Chlor in Eisessig eine Verbindung  $C_{14}H_{16}O_3Cl_2S(?)$  (Blättchen; F: 167—172°).

**Methyl-[6-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(2)]-sulfoxyd**  $C_{14}H_{16}O_4S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Aus 6-[Carbäthoxy-oxy]-2-methylmercapto-naphthalin und Wasserstoffperoxyd in kaltem Eisessig (Z., D., B. 51, 356). — Schuppen (aus Benzin). F: 67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzin und Wasser.

**6-[Carbäthoxy-oxy]-2-methylsulfon-naphthalin, Methyl-[6-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(2)]-sulfon**  $C_{14}H_{16}O_5S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 6-[Carbäthoxy-oxy]-2-methylmercapto-naphthalin und überschüssigem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei Wasserbadtemperatur (Z., D., B. 51, 357). — Schuppen (aus Eisessig). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwerer in Äther und Benzin.

**6-[Carbäthoxy-oxy]-2-acetylmercapto-naphthalin**  $C_{15}H_{18}O_4S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 6-[Carbäthoxy-oxy]-2-mercapto-naphthalin und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (Z., D., B. 51, 355). — Nadeln (aus Methanol). F: 95°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**Bis-[6-oxy-naphthyl-(2)]-disulfid, 6,6'-Dioxy-2,2'-dinaphthylidisulfid**  $C_{20}H_{14}O_4S_2 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$ . B. Durch Verseifung von 6,6'-Bis-[carbäthoxy-oxy]-2,2'-dinaphthylidisulfid (Z., D., B. 51, 357). — Blättchen (aus Eisessig). F: 220—221°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

**Bis-[6-acetoxy-naphthyl-(2)]-disulfid, 6,6'-Diacetoxy-2,2'-dinaphthylidisulfid**  $C_{24}H_{18}O_6S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 6,6'-Dioxy-2,2'-dinaphthylidisulfid und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (Z., D., B. 51, 357). — Blättchen (aus Eisessig). F: 167—168°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol.

**Bis-[6-(carbäthoxy-oxy)-naphthyl-(2)]-disulfid**, 6,6'-Bis-[carbäthoxy-oxy]-2,2'-dinaphthyl-disulfid  $C_{20}H_{14}O_6S_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 6-[Carbäthoxy-oxy]-2-mercapto-naphthalin durch Oxydation mit  $FeCl_3$  in alkoh. Lösung (ZINCKE, DERESER, *B.* 51, 356). — Schuppen (aus Eisessig). *F.*: 127°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzin.

**1,5(9)-Dibrom-6-oxy-2-methylmercapto-naphthalin**  $C_{11}H_8OBr_2S = HO \cdot C_{10}H_7Br_2 \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Aus 6-Oxy-2-methylmercapto-naphthalin und 4 Atomen Brom in Chloroform (Z., D., *B.* 51, 358). — Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 194—195°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Eisessig.

**1,5(9)-Dibrom-6-oxy-2-methylsulfoxyd-naphthalin**  $C_{11}H_8O_2Br_2S = HO \cdot C_{10}H_7Br_2 \cdot SO \cdot CH_3$ . Methyl-[1,5(?) -dibrom-6-oxy-naphthyl-(2)]-sulfiddibromid  $C_{11}H_8OBr_2S = HO \cdot C_{10}H_7Br_2 \cdot SBr_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 6-Oxy-2-methylmercapto-naphthalin und überschüssigem Brom in Chloroform (Z., D., *B.* 51, 358). Rotbraune Krystalle. Verliert leicht Brom.

**1,5(9)-Dibrom-6-acetoxy-2-methylmercapto-naphthalin**  $C_{13}H_{10}O_2Br_2S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7Br_2 \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1,5(?) -Dibrom-6-oxy-2-methylmercapto-naphthalin und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Z., D., *B.* 51, 358). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 145°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in Alkohol.

**9. 2,7-Dioxy-naphthalin**  $C_{10}H_6O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$  (*S.* 985). *F.*: 190° (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] 94, 34). — Einw. von Glycerin in Gegenwart von Schwefelsäuremonohydrat: BASF, D. R. P. 283066; *C.* 1915 I, 814; *Frdl.* 12, 497. — Verbindung mit 1,3,5-Trinitrobenzol  $C_{10}H_6O_2 + C_6H_3O_6N_3$ . Braune Prismen (aus Benzol) oder Tafeln (aus Eisessig). *F.*: 162° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 212).

**2-Oxy-7-methoxy-naphthalin**  $C_{11}H_{10}O_2 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 986). *B.* Zur Bildung aus 2,7-Dioxy-naphthalin und Dimethylsulfat vgl. O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* [2] 94, 24. — Tafeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). *F.*: 117°.

**2,7-Dimethoxy-naphthalin**  $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 986). *B.* Aus 2,7-Dioxy-naphthalin bei wiederholter Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] 94, 34). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 138°; sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, Pyridin und Eisessig, sehr wenig in Wasser und Petroläther (F., K.). — Liefert in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) 1-Nitro-2,7-dimethoxy-naphthalin, mit Salpetersäure (D: 1,52) 1,8-Dinitro-2,7-dimethoxy-naphthalin (F., K., *J. pr.* [2] 94, 35, 44). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitrobenzol  $C_{12}H_{12}O_2 + C_6H_3O_6N_3$ . Orangegelbe Nadeln. *F.*: 111,5° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 215).

**2-Methoxy-7-acetoxy-naphthalin**  $C_{13}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Oxy-7-methoxy-naphthalin durch Einw. von Acetanhydrid oder von Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin (O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* [2] 94, 24). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 130°.

**2-Methoxy-7-chloracetoxy-naphthalin**  $C_{13}H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus 2-Oxy-7-methoxy-naphthalin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* [2] 94, 25). — Blättchen (aus Petroläther). *F.*: 106°.

**1-Nitroso-2-oxy-7-methoxy-naphthalin**  $C_{11}H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7(NO) \cdot OH$  ist desmotop mit 7-Methoxy-naphthochinon-(1,2)-oxim-(1), Syst. No. 778.

**1-Nitro-2,7-dimethoxy-naphthalin**  $C_{11}H_{10}O_3N = O_2N \cdot C_{10}H_6(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 2,7-Dimethoxy-naphthalin und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] 94, 35). — Gelbe Prismen oder Tafeln (aus Eisessig oder Alkohol). *F.*: 141°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Pyridin, schwer in Alkohol, Eisessig und Petroläther, sehr wenig in Wasser. — Färbt sich am Licht grünlich. Gibt mit Salpetersäure (D: 1,15) bei kurzem Kochen geringe Mengen 1,8-Dinitro-2,7-dimethoxy-naphthalin, mit Salpetersäure (D: 1,34) bei mehrstündigem Kochen 1,8-x-Trinitro-2,7-dimethoxy-naphthalin und geringe Mengen 3-Nitro-4-methoxy-phthalsäure. Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 200° 8-Nitro-2-methoxy-7-amino-naphthalin; reagiert analog mit Methylamin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlich und wird beim Erhitzen erst grün, dann violett.

**1,8-Dinitro-2,7-dimethoxy-naphthalin**  $C_{11}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_6(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 2,7-Dimethoxy-naphthalin und Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] 94, 44). In geringer Menge bei kurzem Kochen von 1-Nitro-2,7-dimethoxy-naphthalin mit Salpetersäure (D: 1,15) (F., K., *J. pr.* [2] 94, 41). — Hellgelbe Prismen oder Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 286°. Verpufft beim raschen Erhitzen auf höhere Temperaturen unter



Knall und Feuererscheinung. Leicht löslich in Pyridin, schwer in kaltem Eisessig, Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in Wasser. — Färbt sich am Licht grünlich. Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 190—200° 1.8-Dinitro-2.7-diamino-naphthalin.

1.8.x-Trinitro-2.7-dimethoxy-naphthalin  $C_{12}H_8O_5N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_5(O\cdot CH_3)_2$ . B. Aus 1-Nitro-2.7-dimethoxy-naphthalin bei mehrstündigem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,34) (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] 94, 41). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 216°.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2$ .

1. 6.7-Dioxy-1-methyl-naphthalin  $C_{11}H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_{10}H_5(OH)_2$ .

6.7-Dimethoxy-1-methyl-naphthalin  $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_{10}H_5(O\cdot CH_3)_2$ . B. Aus Eugenolmethylläther durch Kondensation mit Acetylchlorid und  $AlCl_3$  in  $CS_2$  und Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck (LUFF, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 97, 1139). — Blättchen (aus Alkohol). F: 114°. — Wird durch  $KMnO_4$  in Aceton zu 4.5-Dimethoxy-phthalsäure oxydiert.

2. 2.1'-Dioxy-1-methyl-naphthalin, [2-Oxy-naphthyl-(1)]-carbinol  $C_{11}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_5\cdot CH_2\cdot OH$ .

1'-Oxy-2-methoxy-1-methyl-naphthalin, [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol  $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5\cdot CH_2\cdot OH$ . B. Aus 1-Aminomethyl-naphthol-(2)-methylläther durch Einw. von salpetriger Säure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 674). — Blättchen (aus Wasser). F: 100—101° (korr.).

3. 4.1'-Dioxy-1-methyl-naphthalin, [4-Oxy-naphthyl-(1)]-carbinol  $C_{11}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_5\cdot CH_2\cdot OH$ .

1'-Oxy-4-methoxy-1-methyl-naphthalin, [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol  $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5\cdot CH_2\cdot OH$ . B. Durch Einw. von KOH auf 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1), neben 4-Methoxy-naphthalin-carbonsäure-(1) (MADINAVETIA, PUYAL, *C.* 1919 III, 789). — F: 35°.  $Kp_{15}$ : 202°. — Das Phenylurethan schmilzt bei 240°.

3. 6.7-Dioxy-2.3-dimethyl-naphthalin  $C_{12}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_4(OH)_2$ . Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der Verbindung zu, die WIESER (*M.* 1, 605) durch Kalischmelze von Pyrogajacin (s. u.) erhielt. — Krystalle (aus Alkohol). F: 202°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. — Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub 2.3-Dimethyl-naphthalin (W.; vgl. SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* 51, 1588). Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine dunkelblaue Färbung, nach einiger Zeit einen blaugrauen Niederschlag (W.).

6-Oxy-7-methoxy-2.3-dimethyl-naphthalin, Pyrogajacin  $C_{13}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_4(OH)\cdot O\cdot CH_3$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. HERZIG, SCHIFF, *M.* 19, 95; SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* 51, 1592, 1604. — B. Bei der trocknen Destillation von Guajacharz (PELLETIER, DEVILLE, *A.* 52, 402; EBERMAYER, *J. pr.* [1] 62, 291; *J.* 1854, 612; HLASIWETZ, *A.* 106, 381; WIESER, *M.* 1, 595; RICHTER, *Ar.* 244, 96), von Guajacharzäure (S. 578) (HL., *A.* 119, 277) und von Guajaconsäure (*Hptw.*, Syst. No. 4745) (DOEBNER, LÜCKER, *Ar.* 234, 603; R., *Ar.* 244, 100) sowie von Lariciresinol (*Hptw.*, Syst. No. 4740) (BAMBERGER, VISCHNER, *M.* 21, 564). — Darstellung durch Destillation von Guajacharz: W. — Blättchen (aus Alkohol). F: 180—183° (H., SCH., *M.* 19, 96), 180,5° (W., *M.* 1, 598), 181° (D., L.), 183° (HL., *A.* 106, 382). Sublimierbar (HL.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol, ziemlich schwer in Äther (W.). — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub 2.3-Dimethyl-naphthalin (W.; vgl. SCH., L., I.). Liefert mit Brom in heißem Eisessig ein Brom-Derivat vom Schmelzpunkt 172° (W.). Liefert beim Schmelzen mit KOH 6.7-Dioxy-2.3-dimethyl-naphthalin(?) (W.). Gibt mit alkoh.  $FeCl_3$ -Lösung keine Färbung (W.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau (W.; vgl. HL., *A.* 119, 279). — Natriumsalz. Blättchen (HL., *A.* 119, 278). — Kaliumsalz. Prismen (HL.; W.).

6.7-Dimethoxy-2.3-dimethyl-naphthalin, Pyrogajacinmethylläther  $C_{14}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_4(O\cdot CH_3)_2$ . B. Aus Pyrogajacin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* 51, 1604). — Blättchen (aus Alkohol oder Ameisensäure). F: 149° bis 150°. Schwer löslich in Alkohol und Ameisensäure. — Gibt bei der Oxydation mit  $Na_2Cr_2O_7$  in Eisessig 6.7-Dimethoxy-2.3-dimethyl-naphthochinon-(1.4).

Pyrogajacinacetat  $C_{14}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_{10}H_4(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ . Zur Zusammensetzung vgl. HERZIG, SCHIFF, *M.* 19, 98. — Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (WIESER, *M.* 1, 598), 122° bis 123° (BAMBERGER, VISCHNER, *M.* 21, 567), 122—124° (H., SCH.).

4. 3-Oxy-2-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-naphthalin, Dimethyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol  $C_{15}H_{14}O_2 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-methylester und  $CH_3 \cdot MgI$  (LAMMER, M. 85, 172). — Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). F: 140—141°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Pyridin, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 3-Acetoxy-2-isopropenyl-naphthalin. Gibt mit salpetriger Säure 3-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1). Löst sich in konz. Schwefelsäure unter anfänglicher Rotfärbung mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Salpetersäure in Dunkelrotbraun übergeht. Gibt mit  $FeCl_3$  in Alkohol eine grüne Färbung.

5. Diäthyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol  $C_{15}H_{18}O_2 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus 1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-methylester und  $C_2H_5 \cdot MgI$  (PREISSECKER, M. 85, 895). — Schwach rötliche Krystalle (aus Benzin). F: 80—81°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser und verd. Säuren; leicht löslich in warmer Kalilauge. — Gibt in alkoh. Lösung mit  $FeCl_3$  eine rote Färbung.

## 7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$ .

1. 2-Oxy-1.4-oxymethylen-naphthalin  $C_{11}H_8O_2 =$    $\cdot OH$ .

3-Methoxy-1.4-[carbäthoxy-oxymethylen]-naphthalin (P)  $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CH \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). B. Aus 3-Methoxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydro-naphthalin und Chlorameisensäureäthylester in alk. Lösung (DEAN, NIERENSTEIN, Soc. 109, 596). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°. — Liefert beim Erwärmen mit Essigsäure oder verd. Pyridin 3-Methoxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydro-naphthalin zurück.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$ .

1. 2.2'-Dioxy-diphenyl, o.o-Diphenol  $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 989). Die wasserfreien Krystalle sind rhombisch-bipyramidal; F: 98°; Dichte der festen Substanz: 1,342 (MIELEITNER, Z. Kr. 55, 59). — Gibt mit Chlor in Eisessig 3.3'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenyl und 5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenyl (ROBERTSON, BRISCOE, Soc. 101, 1972). Gibt in alk. Lösung mit Benzoldiazoniumhydroxyd 2.2'-Dioxy-5.5'-bis-benzolazo-diphenyl (R., BRADY, Soc. 103, 1479).

2.2'-Dimethoxy-diphenyl, o.o-Dianisol  $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 989). B. Aus 2.2'-Dioxy-diphenyl und Dimethylsulfat in alk. Lösung (BORSCH, SCHOLTEN, B. 50, 607). — Rhombisch-bipyramidal; Dichte der festen Substanz: 1,268 (MIELEITNER, Z. Kr. 55, 60). — Gibt beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,39) in Eisessig 5.5'-Dinitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl, beim Sulfurieren und Behandeln der Sulfonsäure mit Salpeterschwefelsäure 3.5.3'.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl (B., SCH.).

3.3'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenyl  $C_{12}H_8O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$ . B. Aus 2.2'-Dioxy-diphenyl und Chlor in Eisessig, neben 5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenyl (ROBERTSON, BRISCOE, Soc. 101, 1973). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: ca. 129°. — Liefert mit Brom in Eisessig x.x-Dichlor-x.x-dibrom-2.2'-dioxy-diphenyl. Gibt mit Salpetersäure in Eisessig x.x-Dichlor-x.x-dinitro-2.2'-dioxy-diphenyl.

5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenyl  $C_{12}H_8O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$ . B. Aus 2.2'-Dioxy-diphenyl und Chlor in Eisessig, neben 3.3'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenyl (ROBERTSON, BRISCOE, Soc. 101, 1972). — Krystalle (aus Benzol). F: 170°. — Gibt mit Brom in Eisessig x.x-Dichlor-x.x-dibrom-2.2'-dioxy-diphenyl; bei einem Versuch wurde x.x-Dichlor-x-brom-2.2'-dioxy-diphenyl erhalten. Liefert mit Salpetersäure in Eisessig x.x-Dichlor-x.x-dinitro-2.2'-dioxy-diphenyl.

x.x-Dichlor-x-brom-2.2'-dioxy-diphenyl  $C_{12}H_7O_2Cl_2Br = C_{12}H_7Cl_2Br(OH)_2$ . B. Wurde einmal aus 5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenyl und Brom in Eisessig erhalten (ROBERTSON, BRISCOE, Soc. 101, 1974). — F: 190°.

x.x-Dichlor-x.x-dibrom-2.2'-dioxy-diphenyl  $C_{12}H_6O_2Cl_2Br_2 = C_{12}H_6Cl_4Br_2(OH)_2$ . B. Aus 3.3'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenyl oder 5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenyl und Brom in Eisessig (ROBERTSON, BRISCOE, Soc. 101, 1973). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185°.

5.5'-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenyl  $C_{12}H_8O_2N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$  (S. 990). Gibt mit Brom in Eisessig 3.3'-Dibrom-5.5'-dinitro-2.2'-dioxy-diphenyl (ROBERTSON, BRISCOE, Soc. 101, 1974).

**Dimethyläther, 5,5'-Dinitro-2,2'-dimethoxy-diphenyl**  $C_{12}H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 990). B. Aus 2,2'-Dimethoxy-diphenyl und Salpetersäure (D: 1,39) in Eisessig auf dem Wasserbad (BORSCHKE, SCHOLTEN, B. 50, 607). — Gelbliche Nadeln. F: 263°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig oder Chloroform.

**x,x-Dichlor-x,x-dinitro-2,2'-dioxy-diphenyl**  $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_4Cl(NO_2)_2 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Salpetersäure in Eisessig auf 3,3'-Dichlor-2,2'-dioxy-diphenyl oder auf 5,5'-Dichlor-2,2'-dioxy-diphenyl (ROBERTSON, BRISCOE, Soc. 101, 1973). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 180°.

**3,3'-Dibrom-5,5'-dinitro-2,2'-dioxy-diphenyl**  $C_{12}H_6O_4N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_4Br(NO_2)_2 \cdot OH$ . B. Aus 5,5'-Dibrom-2,2'-dioxy-diphenyl<sup>1)</sup> und Salpetersäure in Eisessig (ROBERTSON, BRISCOE, Soc. 101, 1974). Aus 5,5'-Dinitro-2,2'-dioxy-diphenyl und Brom in Eisessig (R., B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 201°.

**3,5,3',5'-Tetranitro-2,2'-dimethoxy-diphenyl**  $C_{14}H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Man führt 2,2'-Dimethoxy-diphenyl durch Erwärmen mit Schwefelsäure in eine Sulfonsäure über und behandelt diese erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbade mit Salpeterschwefelsäure (BORSCHKE, SCHOLTEN, B. 50, 607). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 177—178°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 140—150° 1,3,6,8-Tetranitro-carbazol.

**2. 2,4'-Dioxy-diphenyl, o,p-Diphenol**  $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 990). B. Neben 4,4'-Dioxy-diphenyl und anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Oxydation von Phenol in verdünnt-schwefelsaurer Lösung an einer Bleianode (FICHTER, BRUNNER, Bl. [4] 19, 286). — F: 162—163°.  $Kp_{11}$ : 206—210°. Unlöslich in Toluol. — Geht bei weiterer elektrolytischer Oxydation in Brenzcatechin und Hydrochinon bzw. Chinon über.

**3. 3,3'-Dioxy-diphenyl, m,m-Diphenol**  $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 991). B. Zur Bildung durch Verschmelzen von Diphenyl-disulfonsäure-(3,3') mit KOH vgl. BORSCHKE, B. 50, 828. — F: 123—124°.  $Kp_{18}$ : 247°. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig auf dem Wasserbad 4,6,4',6'-Tetranitro-3,3'-dioxy-diphenyl und 2,4,6,4',6'-Pentanitro-3,3'-dioxy-diphenyl. Gibt mit salpetriger Säure eine Verbindung  $C_{12}H_8O_3N_2$  (braunes Krystallpulver).

**x,x,x,x,x,x-Hexabrom-3,3'-dioxy-diphenyl**  $C_{12}H_4O_2Br_6 = C_{12}H_2Br_6(OH)_2$ . B. Aus 3,3'-Dioxy-diphenyl und Brom in Gegenwart von Eisen in siedendem Eisessig (BORSCHKE, B. 50, 833). — Nadeln (aus Methanol). F: 196°. Sehr leicht löslich in Methanol.

**4,6,4',6'-Tetranitro-3,3'-dioxy-diphenyl**  $C_{12}H_6O_4N_4 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$ . B. Neben 2,4,6,4',6'-Pentanitro-3,3'-dioxy-diphenyl aus 3,3'-Dioxy-diphenyl und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig auf dem Wasserbad (BORSCHKE, B. 50, 830). Durch Erhitzen von 5,5'-Dichlor-2,4,2',4'-tetranitro-diphenyl mit Natriumacetat und Acetamid auf 200° (B.). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 208,5°. Löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, in heißem Alkohol, in Aceton, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Äther und Chloroform. Löslich in Alkalien, Alkalicarbonat- und Alkaliacetat-Lösungen.

**2,4,6,4',6'-Pentanitro-3,3'-dioxy-diphenyl**  $C_{12}H_6O_4N_5 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$ . B. Neben 4,6,4',6'-Tetranitro-3,3'-dioxy-diphenyl aus 3,3'-Dioxy-diphenyl und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig auf dem Wasserbad (BORSCHKE, B. 50, 830). — Gelbliche Körnchen (aus verd. Alkohol). F: 248° (Zers.). Löslichkeit wie bei 4,6,4',6'-Tetranitro-3,3'-dioxy-diphenyl.

**2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-3,3'-dioxy-diphenyl** („Dipikrinsäure“)  $C_{12}H_4O_4N_6 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$ . B. Man sulfuriert 3,3'-Dioxy-diphenyl mit konz. Schwefelsäure und behandelt das Reaktionsprodukt mit Salpeterschwefelsäure (BORSCHKE, B. 50, 832). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Bleibt bis 270° unverändert, verpufft bei stärkerem Erhitzen unter Feuererscheinung. Sehr leicht löslich mit gelber Farbe in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich (fast farblos) in Benzol, Äther und Chloroform. Die Lösungen in Wasser und Eisessig werden durch Mineralsäuren gefällt.

**4. 4,4'-Dioxy-diphenyl, p,p-Diphenol**  $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 991). B. Aus 4,4'-Dibrom-diphenyl und feuchtem Silberoxyd (MIELEITNER, Z. Kr. 55, 77 Anm. 2). Neben 2,4'-Dioxy-diphenyl und anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Oxydation von Phenol in verd. Schwefelsäure an einer Bleianode (FICHTER, BRUNNER, Bl. [4] 19, 286). Aus 4-Oxy-4'-amino-diphenyl durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und Erwärmen der Diazolösung auf dem Wasserbade (BAMBERGER, A. 390, 159). — Rhombisch-bipyramidal (M.). F: 272° (F., Br.), 273° (M.), 274—275° (BA.). Dichte der festen Substanz: 1,25 (M.). Löslichkeit in Wasser und in Eisessig bei Siedetemperatur: BRATZ, v. NIEBENTOWSKI, B.

<sup>1)</sup> Über diese Verbindung finden sich in der Literatur keine Angaben. Vielleicht hat das x,x'-Dibrom-2,2'-dioxy-diphenyl des Hptw. (S. 989) vorgelegen.

52, 192. — Geht bei weiterer elektrolytischer Oxydation in schwefelsaurer Lösung in Chinon über (F., BR.). Liefert mit Phthalsäureanhydrid und  $AlCl_3$  bei  $130-135^\circ$  4,4'-Dioxy-3-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyl und 6-Oxy-3-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-benzophenon-carbonsäure-(2'), bei  $150^\circ$  4,4'-Dioxy-dianthrachinonyl-(1.1') (SCHOLL, SEER, B. 44, 1092, 1099). Gibt mit Phthalsäureanhydrid und  $ZnCl_2$  bei  $185-205^\circ$  das Phthalein  $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \cdot O \end{matrix} C[C_6H_3(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH]_2$ ,

(Syst. No. 2568) (SCH., S.).

S. 991, Z. 10 v. u. statt „-diphenyl-trisulfonsäure-(4.4'.x)“ lies „-diphenyl-trisulfonsäure-(3.3'.x)“.

4,4'-Dimethoxy-diphenyl, p,p-Dianisol  $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 991). Gibt mit Oxalylchlorid bei  $160^\circ$  im Einschlußrohr oder in Gegenwart von  $AlCl_3$  bei gewöhnlicher Temperatur 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-carbonsäure-(2 oder 3) in sehr geringer Menge (LIEBERMANN, B. 45, 1203). Liefert mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von  $AlCl_3$  in Nitrobenzol bei  $70-80^\circ$  4,4'-Dioxy-3-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyl, bei Abwesenheit eines Lösungsmittels bei  $150^\circ$  4,4'-Dioxy-dianthrachinonyl-(1.1') (SCHOLL, SEER, B. 44, 1099).

3,5,3',5'-Tetrabrom-4,4'-dioxy-diphenyl  $C_{12}H_6O_2Br_4 = HO \cdot C_6H_2Br_3 \cdot C_6H_2Br_3 \cdot OH$  (S. 992). F:  $266^\circ$  (MOIR, C. 1913 II, 1665). — Liefert bei der Oxydation mit  $FeCl_3$ , 50%iger Salpetersäure oder  $CrO_3$  in Eisessig 3,5,3',5'-Tetrabrom-diphenochinon-(4.4'), mit Ammoniumpersulfat oder Kaliumferricyanid in alk. Lösung das Chinhydron  $C_{12}H_4O_2Br_4 + C_{12}H_6O_2Br_4$  (s. bei Tetrabromdiphenochinon, Syst. No. 675), mit Kaliumchlorat und Bromwasserstoffsäure oder mit  $PbO_2$  in Benzol 2,6-Dibrom-p-chinon. Gibt mit  $NaOBr$ -Lösung 2,4,6-Tribromphenol.

S. 992, Z. 27 v. u. statt „Diphenyl“ lies „4,4'-Dioxy-diphenyl“.

Diacetat  $C_{14}H_{10}O_4Br_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_3 \cdot C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 992). B. Bei längerem Kochen von 3,5,3',5'-Tetrabrom-diphenochinon-(4.4') mit Acetanhydrid (MOIR, C. 1913 II, 1665). — F:  $247^\circ$ . — Liefert bei Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig und nachfolgender Hydrolyse 3,5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure.

5,3',5'-Tribrom-3-nitro-4,4'-dioxy-diphenyl  $C_{12}H_6O_4NBr_3 = HO \cdot C_6H_2Br(NO)_3 \cdot C_6H_2Br_3 \cdot OH$ . B. Beim Eindampfen einer mit  $AgNO_3$  versetzten Lösung von 5,3',5'-Tribrom-4,4'-dioxy-diphenyl-sulfonsäure-(3) (MOIR, C. 1913 II, 1665). Durch Nitrieren des bei der unvollständigen Bromierung von 4,4'-Dioxy-diphenyl entstehenden Tribrom-4,4'-dioxy-diphenyls (M.). — Gelb. F:  $210^\circ$ . — Gibt ein rotes Kaliumsalz.

3,3'-Dinitro-4,4'-dioxy-diphenyl  $C_{12}H_6O_4N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO)_2 \cdot C_6H_3(NO)_2 \cdot OH$  (S. 992). F:  $278^\circ$  (BRATZ, v. NIEMENTOWSKI, B. 52, 193). Sehr wenig löslich in Eisessig, etwas leichter in Nitrobenzol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilauge mit roter Farbe.

5,5'-Dibrom-3,3'-dinitro-4,4'-dioxy-diphenyl  $C_{12}H_4O_4N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br(NO)_2 \cdot C_6H_2Br(NO)_2 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Salpetersäure auf 5,5'-Dibrom-4,4'-dioxy-diphenyl-disulfonsäure-(3,3') (MOIR, C. 1913 II, 1665). — F:  $237^\circ$ .

3,3,3',3'-Tetranitro-4,4'-dioxy-diphenyl  $C_{12}H_2O_{10}N_4 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$  (S. 992). Wird von BORSCH, SCHOLTEN (B. 50, 608) als 3,5,3',5'-Tetranitro-4,4'-dioxy-diphenyl angesehen. — B. Man diazotiert 18,4 g Benzidin in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 50 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (D: 1,39) und 14 g  $NaNO_2$  in 70 cm<sup>3</sup> Wasser, fügt zu der Diazolösung noch 30 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (D: 1,48) und erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbad (B., SCH.). — F:  $222^\circ$ .

4,4'-Dimercapto-diphenyl, p,p-Diphenylendimercaptan  $C_{12}H_{10}S_2 = HS \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SH$  (S. 993). B. Man setzt eine mit Natronlauge neutralisierte Lösung von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') unter gleichzeitigem Eintragen von Kupferpulver zu einer auf  $60^\circ$  erwärmten wäBr. Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium und verseift das entstandene ölige Reaktionsprodukt mit wäBrig-alkoholischer Kalilauge, der man gegen Ende der Reaktion  $Na_2S$  zusetzt (ZINCKE, DAHM, B. 45, 3460). — F:  $175^\circ$ ; ziemlich schwer löslich in kaltem Eisessig, Alkohol und Benzol (Z., D.). — Oxydiert sich leicht zu einem amorphen, unlöslichen Produkt (LEUCKART, J. pr. [2] 41, 213; Z., D.). Gibt mit Chlor in Eisessig Diphenyl-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid, in Chloroform oder  $CCl_4$  p,p-Diphenylen-bis-schwefelchlorid (Z., B. 44, 770; Z., D.).

Dimethyläther, 4,4'-Bis-methylmercapto-diphenyl, p,p-Diphenylen-bis-methylsulfid  $C_{14}H_{18}S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$  (S. 993). B. Aus 4,4'-Dimercapto-diphenyl und Dimethylsulfat in alk. Lösung (ZINCKE, DAHM, B. 45, 3462). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F:  $185^\circ$ . Leicht löslich in warmem Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol. — Gibt mit Chlor in Eisessig Diphenyl-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid, in Chloroform p,p-Diphenylen-bis-trichlormethylsulfid. Liefert mit Brom ein Hexabromid, mit Jod in Chloroform ein Hexajodid (S. 487).

**p.p-Diphenylen-bis-methylsulfoxyd**  $C_{14}H_{14}O_2S_2 = CH_3 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$ . *B.* Aus p.p-Diphenylen-bis-methylsulfid durch Oxydation mit verd. Salpetersäure oder mit 2 Mol Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ZINCKE, DAHM, *B.* 45, 3466). — Blättchen (aus Xylol oder verd. Salzsäure). F: 195°. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. — Gibt mit Chlor eine bei 186° schmelzende Verbindung. Wird durch HBr bezw. HI in Eisessig-Lösung zu p.p-Diphenylen-bis-methylsulfid reduziert; in Chloroform-Lösung entsteht durch Einw. von HBr das Tetrabromid (s. u.), durch Einw. von HI ein Hexajodid (s. u.). — **p.p-Diphenylen-bis-methylsulfid-tetrabromid**  $C_{14}H_4Br_4S_2 = CH_2 \cdot SBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_2$ . *B.* Aus p.p-Diphenylen-bis-methylsulfoxyd und HBr in Chloroform (Z., D., *B.* 45, 3464). Rote Krystalle. F: 130° (Zers.). Schwer löslich in Chloroform und Eisessig. Verliert beim Aufbewahren Brom. Wird durch konz. Alkalien,  $Na_2S_2O_3$  oder  $NaHSO_3$  in p.p-Diphenylen-bis-methylsulfid, durch verd. Alkalien in p.p-Diphenylen-bis-methylsulfoxyd übergeführt. — **p.p-Diphenylen-bis-methylsulfid-hexabromid**  $C_{14}H_4Br_6S_2$ . *B.* Aus p.p-Diphenylen-bis-methylsulfid und Brom in Chloroform (Z., D., *B.* 45, 3464). Dunkelrote Krystalle. Zersetzt sich bei 90° unter Abgabe von Brom. Schwer löslich in Chloroform und Eisessig. Wird durch konz. Alkali,  $NaHSO_3$  oder  $Na_2S_2O_3$  in p.p-Diphenylen-bis-methylsulfid, durch Wasser oder verd. Alkali in p.p-Diphenylen-bis-methylsulfoxyd übergeführt. — **p.p-Diphenylen-bis-methylsulfid-hexajodid**  $C_{14}H_4I_6S_2$ . *B.* Aus p.p-Diphenylen-bis-methylsulfid und Jod in Chloroform (Z., D., *B.* 45, 3466). Aus p.p-Diphenylen-bis-methylsulfoxyd und HI in Chloroform (Z., D.). Fast schwarze Krystalle. F: 198° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Eisessig und Chloroform. Gibt mit verd. Alkali,  $NaHSO_3$  oder  $Na_2S_2O_3$  p.p-Diphenylen-bis-methylsulfid.

**p.p-Diphenylen-bis-methylsulfon**  $C_{14}H_{10}O_4S_2 = CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus p.p-Diphenylen-bis-methylsulfid oder p.p-Diphenylen-bis-methylsulfoxyd durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ZINCKE, DAHM, *B.* 45, 3466). — Blättchen (aus Eisessig). F: ca. 302°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, leichter in Eisessig.

**Diäthyläther des p.p-Diphenyldimercaptans, 4,4'-Bis-äthylmercapto-diphenyl, p.p-Diphenylen-bis-äthylsulfid**  $C_{16}H_{18}S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$  (*S.* 993). *B.* Analog p.p-Diphenylen-bis-methylsulfid. — F: 135° (ZINCKE, DAHM, *B.* 45, 3463). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Chloroform, schwerer in Alkohol. — Liefert mit Chlor in Eisessig Diphenyl-disulfonsäure-(4,4')-dichlorid, in Chloroform ein rotes öliges Produkt. Gibt mit Brom in Chloroform das Tetrabromid (s. u.), mit Jod in Chloroform das Hexajodid (s. u.).

**p.p-Diphenylen-bis-äthylsulfoxyd**  $C_{16}H_{18}O_2S_2 = C_2H_5 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog p.p-Diphenylen-bis-methylsulfoxyd. — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 134° (ZINCKE, DAHM, *B.* 45, 3467). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Alkohol, schwerer in Wasser. — **p.p-Diphenylen-bis-äthylsulfid-tetrabromid**  $C_{16}H_6Br_4S_2 = C_2H_5 \cdot SBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus p.p-Diphenylen-bis-äthylsulfid und Brom in Chloroform (Z., D., *B.* 45, 3465). Aus p.p-Diphenylen-bis-äthylsulfoxyd und Bromwasserstoff (Z., D.). Rote Krystalle. Schwer löslich in Chloroform und Eisessig. Spaltet beim Erwärmen mit Chloroform oder Eisessig Brom ab. — **p.p-Diphenylen-bis-äthylsulfid-hexajodid**  $C_{16}H_6I_6S_2$ . *B.* Aus p.p-Diphenylen-bis-äthyljodid und Jod in Chloroform (Z., D., *B.* 45, 3465). Schwarzblaue Krystalle (aus Chloroform). Ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform und Eisessig.

**p.p-Diphenylen-bis-äthylsulfon**  $C_{16}H_{14}O_4S_2 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus p.p-Diphenylen-bis-äthylsulfid und Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ZINCKE, DAHM, *B.* 45, 3467). — Nadeln (aus Eisessig). F: 187°. Ziemlich löslich in Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol.

**4,4'-Bis-benzylmercapto-diphenyl, p.p-Diphenylen-bis-benzylsulfid**  $C_{20}H_{22}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus p.p-Diphenyldimercaptan und Benzylchlorid in alk. Lösung (ZINCKE, DAHM, *B.* 45, 3463). — Blättchen (aus Eisessig). F: 198° bis 199°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol. — Liefert mit Chlor in Eisessig Diphenyl-disulfonsäure-(4,4')-chlorid, in Chloroform p.p-Diphenylen-bis-schwefelchlorid und Benzalchlorid.

**p.p-Diphenylen-bis-benzylsulfoxyd**  $C_{20}H_{22}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus p.p-Diphenylen-bis-benzylsulfid und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig auf dem Wasserbad (ZINCKE, DAHM, *B.* 45, 3467). — Nadeln (aus Eisessig). F: 243°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, leichter in Eisessig.

**p.p-Diphenylen-bis-benzylsulfon**  $C_{20}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus p.p-Diphenylen-bis-benzylsulfoxyd und Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (ZINCKE, DAHM, *B.* 45, 3467). — Nadeln. F: 320°. Sehr wenig löslich.

p,p-Diphenylen-bis-acetonylsulfid  $C_{12}H_{10}O_2S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von p,p-Diphenylen-bis-schwefelchlorid mit Aceton (ZINCKE, DAHM, B. 45, 3462). Aus p,p-Diphenyldimercaptan und Chloraceton in alkal. Lösung (Z., D.). — Nadeln. F: 165°. Ziemlich löslich in heißem Eisessig, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol.

p,p-Diphenylen-bis-trichlormethylsulfid  $C_{12}H_8Cl_6S_2 = CCl_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CCl_3$ . B. Aus p,p-Diphenylen-bis-methylsulfid und Chlor in Chloroform (ZINCKE, DAHM, B. 45, 3463). — Nadeln (aus Chloroform). F: 195°. Ziemlich löslich in heißem Benzol, schwerer in Eisessig, Chloroform und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Anilin N.N'.N''-Triphenylguanidin und p,p-Diphenyldimercaptan.

p,p-Diphenylen-bis-thioglykolsäure  $C_{12}H_{10}O_4S_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 993). Gibt mit Chlorsulfonsäure die Sulfonsäure eines blauen Küpenfarbstoffs (KALLE & Co., D. R. P. 232995; C. 1911 I, 1166; *Frdl.* 10, 480).

4,4'-Bis-chlormercapto-diphenyl, p,p-Diphenylen-bis-schwefelchlorid  $C_{12}H_8Cl_4S_2 = ClS \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SCI$ . B. Aus p,p-Diphenyldimercaptan oder p,p-Diphenylen-bis-benzylsulfid durch Einw. von Chlor in  $CCl_4$  (ZINCKE, B. 44, 770; Z., DAHM, B. 45, 3461). — Rotgelbe Krystalle. F: 114–115°; zersetzt sich bei 145°. Ziemlich löslich in Benzol und Chloroform, schwer in  $CCl_4$  und Benzin. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Eisessig, Alkohol oder verd. Alkalien. Wird durch Salpetersäure (D: 1,4) oder durch Chlor in Eisessig zu Diphenyl-disulfonsäure-(4,4')-dichlorid oxydiert. Gibt mit Aceton p,p-Diphenylen-bis-acetonylsulfid.

2,3'-Dinitro-4,4'-dirhodan-diphenyl  $C_{12}H_8O_4N_4S_2 = NC \cdot S \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot S \cdot CN$ . B. Man diazotiert 2,3'-Dinitro-benzidin (vgl. *Hptw. Bd. XIII, S. 236*), stumpft die überschüssige Säure mit Natriumacetat ab und gießt in KCNS-Lösung (CAIN, COUTHARD, MICKLETHWAIT, Soc. 103, 2083). — Schwach rötliche Krystalle (aus Alkohol). F: 158°.

### 3. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2$ .

1. 4,4'-Dioxy-diphenylmethan  $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 995). B. Aus 1 Mol Formaldehyd und 2 Mol Phenol in Gegenwart von sehr verd. Salzsäure (NOELTING, HERZBERG, Ch. Z. 16, 185; CARO, B. 25, 947). Aus 5,5'-Methylen-disalicylsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Alkalien (CLEMMENSEN, HEITMAN, Am. Soc. 33, 740). — F: 148° (CL., H.). — Darstellung eines braunen Schwefelfarbstoffs durch Erhitzen von Dioxydiphenylmethan mit Schwefel und Natronlauge auf 260–280°: BAYER & Co., D. R. P. 232713; C. 1911 I, 1094; *Frdl.* 10, 294.

4,4'-Dimethoxy-diphenyldichlormethan  $C_{12}H_{10}O_2Cl_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CCl_2$ . B. Aus 4,4'-Dimethoxy-benzophenon und Oxalylchlorid durch 2-stdg. Erhitzen (STAUDINGER, CLAB, CZAHO, B. 44, 1645; vgl. STRAUS, DÜTZMANN, J. pr. [2] 103, 46). — F: 101–102° (ST., CL., Cz.), 98–100° (bei langsamem Erhitzen) (STR., D.). — Bei der Einw. von Zink oder Quecksilber auf die äther. Lösung entsteht Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen (ST., CL., Cz.). Liefert in äther. Lösung mit  $ZnCl_2$  oder  $HgCl_2$  rote Niederschläge, die durch Wasser unter Bildung von 4,4'-Dimethoxy-benzophenon zersetzt werden (ST., CL., Cz.).

3,3'-Dijod-4,4'-dimethoxy-diphenylmethan  $C_{12}H_{10}O_2I_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4I)_2CH_2$ . B. Aus o-Jod-anisol und Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure (ROBINSON, Soc. 109, 1087). Aus 4,4'-Dimethoxy-3,3'-diamino-diphenylmethan durch Diazotieren und Ersatz der Diazogruppen durch Jod (R.). — Tafeln (aus Eisessig). F: 142°. — Liefert bei starker Einw. von Salpetersäure 2,4-Dinitro-anisol.

3,3'-Dinitro-4,4'-dioxy-diphenylmethan  $C_{12}H_{10}O_4N_2 = [HO \cdot C_6H_4(NO_2)]_2CH_2$  (S. 998). Beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid-Lösung, gegebenenfalls unter Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen, entstehen braune Schwefelfarbstoffe (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 223980; C. 1910 II, 522; *Frdl.* 10, 295).

3,3'-Dinitro-4,4'-dimethoxy-diphenylmethan  $C_{12}H_{10}O_4N_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)]_2CH_2$ . B. Aus o-Nitro-anisol und Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 140690; C. 1903 I, 1010; *Frdl.* 7, 458). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 160°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol.

2. 2,2-Dioxy-diphenylmethan, 2-Oxy-diphenylcarbinol, 2-Oxy-benzhydrol  $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \cdot OH$ .

α-Oxy-2-äthoxy-diphenylmethan, 2-Äthoxy-benzhydrol  $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2-Äthoxy-benzaldehyd und Phenylmagnesiumbromid oder aus Benzaldehyd und 2-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid (GATTERMANN, A. 393, 224). — Krystalle (aus Äther). F: 75°.

3. **4,4-Dioxy-diphenylmethan, 4-Oxy-diphenylcarbinol, 4-Oxy-benzhydrol**  $C_{12}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 998). Gibt bei der Einw. von Brom in Eisessig 3,5-Dibrom-4-oxy-benzhydrol, Benzaldehyd und 2,4,6-Tribrom-phenol (KOHLEB, PATCH, *Am. Soc.* 38, 1212).

**$\alpha$ -Oxy-4-methoxy-diphenylmethan, 4-Methoxy-benzhydrol**  $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 998). B. Durch Reduktion von 4-Methoxy-benzophenon mit Natriumamalgam in Alkohol (KOHLEB, PATCH, *Am. Soc.* 38, 1213; vgl. ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* 40, 430) oder mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol; Ausbeute 64% der Theorie (BÖSEKEN, COHEN, *O.* 1915 I, 1375; C., R. 38, 121). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Anisaldehyd (K., P.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 60° (K., P.; B., C.; C.), 68° (A., W., F.). — Wird durch Brom in Chloroform zu ca. 20% unter Bildung von Benzaldehyd und p-Brom-anisol gespalten (K., P.). Salpetersäure in Eisessig bewirkt teils Substitution zu 2 (oder 3)-Nitro-4-methoxy-benzhydrol, teils Spaltung in Benzaldehyd und p-Nitro-anisol (K., P.).

**4-Methoxy- $\alpha$ -äthoxy-diphenylmethan, Äthyl-[4-methoxy-benzhydryl]-äther**  $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Umsetzung von Anisaldehyd mit Phenylmagnesiumbromid, Behandlung des Reaktionsproduktes mit chlorwasserstoffreiem Acetylchlorid und Kochen der so erhaltenen Acetylverbindung mit Alkohol (KOHLEB, PATCH, *Am. Soc.* 38, 1214). — Hellgelbes Öl. Erstarrt nicht bei -17°. Kp<sub>25</sub>: 258—260°. — Wird durch Brom in Chloroform zu ca. 10% in Benzaldehyd, p-Brom-anisol und Äthylbromid(?) gespalten. Liefert mit Salpetersäure in Eisessig neben 2 (oder 3)-Nitro-4-methoxy-benzhydrol ca. 10% Benzaldehyd und p-Nitro-anisol.

**Bis-[4-methoxy-benzhydryl]-äther**  $C_{18}H_{20}O_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)]_2O$ . B. Neben 4-Methoxy-benzhydrol bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Anisaldehyd (KOHLEB, PATCH, *Am. Soc.* 38, 1213). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120°.

**3-Brom- $\alpha$ -oxy-4-methoxy-diphenylmethan, 3-Brom-4-methoxy-benzhydrol**  $C_{14}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Brom-4-methoxy-benzaldehyd und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Äther (KOHLEB, PATCH, *Am. Soc.* 38, 1215). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 79°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Wird durch Brom in Chloroform zu ca. 7,5% unter Bildung von Benzaldehyd gespalten.

**3,5-Dibrom-4,4-dioxy-diphenylmethan, 3,5-Dibrom-4-oxy-benzhydrol**  $C_{12}H_9O_2Br_2$ . Benzoides Form  $C_{12}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Br_2 \cdot OH$  (S. 998). B. Bei der Einw. von Brom in Chloroform auf 4-Oxy-benzhydrol (KOHLEB, PATCH, *Am. Soc.* 38, 1212). — Nadeln (aus Benzol). F: 164° (Zers.). — Beständig gegen Brom in Chloroform und gegen konz. Salpetersäure in Eisessig.

**2 (oder 3)-Nitro- $\alpha$ -oxy-4-methoxy-diphenylmethan, 2 (oder 3)-Nitro-4-methoxy-benzhydrol**  $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Salpetersäure in Eisessig auf 4-Methoxy-benzhydrol (KOHLEB, PATCH, *Am. Soc.* 38, 1213). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 104°.

#### 4. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$ .

1.  **$\alpha,\beta$ -Bis-[2-oxy-phenyl]-äthan, 2,2'-Dioxy-dibenzyl**  $C_{14}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

Dimethyläther, 2,2'-Dimethoxy-dibenzyl  $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 999). B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Äthylmagnesiumhalogeniden auf 2-Methoxy-benzylbromid (SPÄTH, *M.* 34, 1997). — Krystalle (aus Methanol). F: 86—87°. Kp<sub>8</sub>: 189—191°.

**$\alpha,\alpha'$ -Dibrom-2,2'-dimethoxy-dibenzyl, 2,2'-Dimethoxy-stilbendibromid**  $C_{16}H_{16}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 999). F: 190° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] 9, 1064).

**$\alpha,\alpha'$ -Dibrom-2,2'-diäthoxy-dibenzyl, 2,2'-Diäthoxy-stilbendibromid**  $C_{18}H_{20}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2,2'-Diäthoxy-stilben (F: 87,6°) und Brom (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] 9, 1066). — Bläugelbe Krystalle. F: 218—219°.

2.  **$\alpha$ -[2-Oxy-phenyl]- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-äthan, 2,4'-Dioxy-dibenzyl**  $C_{14}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**4'-Oxy-2-methoxy-dibenzyl**  $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus 4'-Oxy-2-methoxy-stilben durch Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (STORMEER, FRIEMEL, *B.* 44, 1847). — Nadeln (aus Ligroin). F: 63°. Leicht löslich.

**2,4'-Dimethoxy-dibenzyl**  $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 2,4'-Dimethoxy-stilben durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (STORMEER, FRIEMEL,



B. 44, 1847). Aus 4'-Oxy-2-methoxy-dibenzyl und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (Str., F.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 45°.

*a.a'*-Dibrom-2,4'-dimethoxy-dibenzyl, 2,4'-Dimethoxy-stilbendibromid  $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 2,4'-Dimethoxy-stilben und Brom in  $CS_2$  (STOERMER, FRIEMEL, B. 44, 1846). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 133°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Zersetzt sich an der Luft.

*a.a'*-Dibrom-2-methoxy-4'-acetoxy-dibenzyl, 2-Methoxy-4'-acetoxy-stilbendibromid  $C_{17}H_{14}O_4Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Methoxy-4'-acetoxy-stilben und Brom in Chloroform (STOERMER, FRIEMEL, B. 44, 1847). — Blättchen (aus Alkohol). F: 170°.

3. *a.β*-Bis-[3-oxy-phenyl]-äthan, 3,3'-Dioxy-dibenzyl  $C_{14}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

3,3'-Dimethoxy-dibenzyl  $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Bei der Umsetzung von 3-Methoxy-benzylbromid mit  $CH_3 \cdot MgBr$ , neben anderen Verbindungen (SPÄTH, M. 34, 1999). — Krystalle (aus Alkohol). F: 39—40°.  $Kp_{15}$ : 195—200°.

*a.a'*-Dibrom-3,3'-dimethoxy-dibenzyl, 3,3'-Dimethoxy-stilbendibromid  $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 3,3'-Dimethoxy-stilben und Brom (PASCAL, NORMAND, Bl. [4] 9, 1065). — Krystalle. F: 183,5—184,5°.

4. *a.β*-Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, 4,4'-Dioxy-dibenzyl  $C_{14}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

4,4'-Dimethoxy-dibenzyl  $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 1000). B. Bei der Umsetzung von 4-Methoxy-benzylbromid mit Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden (SPÄTH, M. 34, 2002). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127°.

2,5,2',5'-Tetrabrom-3,3'-dinitro-4,4'-dioxy-dibenzyl  $C_{14}H_8O_6N_2Br_4 = HO \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig auf 2,5,2',5'-Tetrabrom-4,4'-dioxy-3,3'-bis-methylmercapto-dibenzyl (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, A. 361, 49). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachloräthan). Schmilzt oberhalb 260° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Eisessig, kaum in Alkohol und Benzol, leicht in heißem Tetrachloräthan. — Bildet dunkelrote, in Wasser schwer lösliche Alkalisalze.

5. *a.β*-Dioxy-*a.β*-diphenyl-äthan, *a.a'*-Dioxy-dibenzyl, *a.a'*-Diphenyl-äthylenglykol  $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .

a) *Inakt. nicht spaltbare Form, Hydrobenzoin*  $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot C_6H_5$

(S. 1003). B. Neben Isohydrobenzoin bei der Reduktion von Benzaldehyd mit Magnesiumamalgam in Äther bei 0° (CIUSA, MILANI, R. A. L. [5] 22 II, 685; G. 45 I, 85). Neben Isohydrobenzoin bei der Belichtung eines Gemisches von Benzylalkohol und Aceton (CIAMICIAN, SILBER, B. 43, 948; R. A. L. [5] 19 I, 366). Neben anderen Verbindungen bei der Belichtung eines Gemisches von Benzylalkohol und Acetophenon (CIAM., S., B. 47, 1810; R. A. L. [5] 23 I, 862). — F: 137° (BERNER, C. 1919 III, 777), 137—138° (CIAM., S., B. 43, 948; R. A. L. [5] 19 I, 366), 138° (CIUSA, M.).  $Kp_{0,033}$ : 139° (B.).  $D_{20}^{25}$ : 0,9271 (VANSTONE, Soc. 103, 1837). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1723,2 kcal/Mol (B.). Thermische Analyse der Gemische mit Benzil: V., Soc. 103, 1833. Wärmetönung bei der Auflösung in Alkohol: B. — Gibt mit Acetylchlorid *α*-Stilbendibromid, Hydrobenzoindiacetat und geringe Mengen Hydrobenzoinmonoacetat (IRVINE, FYFE, Soc. 105, 1655). — Geht im Organismus des Kaninchens in *o*-Benzyl-benzoesäure über (STEBURG, HARLOFF, H. 103, 200).

b) *Inakt. spaltbare Form, Isohydrobenzoin*  $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot C_6H_5$  und

$C_6H_5 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot C_6H_5$  (S. 1004). B. In geringer Menge bei der Oxydation von Stilben mit  $KMnO_4$  (BERNER, C. 1919 III, 777; vgl. STRAUS, A. 342, 209). Neben Hydrobenzoin bei der Belichtung eines Gemisches von Benzylalkohol und Aceton (CIAMICIAN, SILBER, B. 43, 948; R. A. L. [5] 19 I, 366). Neben Hydrobenzoin beim Eintragen von Magnesiumamalgam in eine

mit Eis gekühlte äther. Lösung von Benzaldehyd (CIUSA, MILANI, *R. A. L.* [5] 22 II, 685; *G.* 45 I, 85). Aus monomeren Glyoxal und Phenylmagnesiumbromid (WREN, STILL, *Soc.* 103, 1772). — *Darst.* Man kocht ein Gemisch von 20 g  $\alpha$ -Stilbendibromid, 20 g wasserfreiem Kaliumacetat und 50 cm<sup>3</sup> Eisessig 9 $\frac{1}{2}$  Stdn. und verfährt weiter nach der von BREUER, ZINCKE (*A.* 198, 154; vgl. *Hptw.*, *S.* 1005) gegebenen Vorschrift (B.). — Ist monotrop-dimorph (SCHAUM, SCHAELENG, KLAUSING, *A.* 411, 193). *F.*: 117,5—118,8° (W., St.), 119,5° (B.), 120—121° (CIUSA, M.), 121° (CIAM., St.). *Kp*<sub>0,033</sub>: 133° (B.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1728 kcal/Mol (B.). Lösungswärme in Alkohol: B. Isohydrobenzolin ist triboluminescent (OSTROMYSSLENSKI, *Ж.* 42, 595; *C.* 1910 II, 1525).

*S.* 1004, Zeile 1 v. u. statt „inakt. spaltbares sowie inakt. nicht spaltbares  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -amino-äthan“ lies „die beiden diastereoisomeren inaktiven Phenyl-[ $\alpha$ -amino-benzyl]-carbinole (Diphenylloxäthylamin, Bd. XIII, *S.* 706 und Isodiphenylloxäthylamin, Bd. XIII, *S.* 710)“.

c) *Derivate des  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy-dibenzyls*  $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , deren sterische Zugehörigkeit nicht bekannt ist.

$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -bis-[3-ohlor-phenyl]-äthan, 3,3'-Dichlor- $\alpha,\alpha'$ -dioxy-dibenzyl  $C_{14}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4Cl$ . Stereoisomer mit der im *Hptw.* (*S.* 1006) unter dieser Formel beschriebenen Verbindung. — B. Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Chlor-benzaldehyd in einem mit Natriumacetat versetzten Gemisch von Wasser, Alkohol und Essigester (LAW, *Soc.* 99, 1115). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 95°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in wäbr. Lösung m-Chlor-benzaldehyd und m-Chlor-benzoesäure.

$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -bis-[4-ohlor-phenyl]-äthan, 4,4'-Dichlor- $\alpha,\alpha'$ -dioxy-dibenzyl  $C_{14}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4Cl$  (*S.* 1006). B. Bei der elektrolytischen Reduktion von p-Chlor-benzaldehyd, am besten in wäbrg-alkoholischer Kalilauge an Nickelkathoden (LAW, *Soc.* 99, 1115). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 151°.

6.  $\alpha,\alpha$ -Bis-[4-oxy-phenyl]-äthan  $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$  (*S.* 1006). B. Aus Phenol und Acetaldehyd bei Gegenwart von Schwefelsäure in Alkohol (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 285772; *C.* 1915 II, 511; *Frdl.* 12, 590). — Liefert mit Formaldehyd und  $Na_2SO_3$  bei 100° ein gerbstoffartiges Kondensationsprodukt.

$\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan  $C_{16}H_{18}O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 1006). B. Bei der elektrolytischen Reduktion von  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan in alkoholisch-salzsaurer Lösung an einer Kupferkathode (BRAND, *B.* 46, 2941). — *F.*: 113—114°.

$\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan  $C_{18}H_{20}O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$  (*S.* 1006). B. Bei der elektrolytischen Reduktion von  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan in alkoholisch-salzsaurer Lösung an einer Kupferkathode (BRAND, *B.* 46, 2942).

$\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-oxy-phenyl]-äthan  $C_{14}H_{11}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$  (*S.* 1006). B. Durch Kondensation von Phenol mit Chloral in Gegenwart von  $AlCl_3$  (FRANKFORDER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1520). — Krystalle (aus Essigsäure). *F.*: 212°.

Dimethyläther,  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan  $C_{16}H_{15}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 1007). B. Aus Anisol und Chloral bei Gegenwart von  $AlCl_3$  oder konz. Schwefelsäure (FRANKFORDER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1522). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 78° (F., K.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-salzsaurer Lösung an einer amalgamierten Zinkkathode 4,4'-Dimethoxy-stilben, an einer Kupferkathode  $\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan (BRAND, *B.* 46, 2939, 2941), an einer Bleikathode  $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -butin und 4,4'-Dimethoxy-stilben (B., MATSUI, *B.* 46, 2949; vgl. B., *B.* 54, 2017).

Diäthyläther,  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan  $C_{18}H_{19}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$  (*S.* 1007). B. Aus Phenol und Chloral in Gegenwart von  $AlCl_3$  oder konz. Schwefelsäure (FRANKFORDER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1523). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-salzsaurer Lösung an einer amalgamierten Zinkkathode 4,4'-Diäthoxy-stilben, an einer Kupferkathode  $\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan und wenig 4,4'-Diäthoxy-stilben (BRAND, *B.* 46, 2939, 2942).

$\beta,\beta,\beta$ -Tribrom- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan  $C_{18}H_{19}O_2Br_3 = CBr_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Phenol und Bromal in Gegenwart von  $AlCl_3$  (FRANKFORDER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1524). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 112°.

$\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[2,3,5,6-tetranitro-4-methoxy-phenyl]-äthan  $C_{16}H_7O_5N_6Cl_2 = CCl_2 \cdot CH[C_6(NO_2)_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$ . B. Aus  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan und

rauchender Salpetersäure bei 0° (FRANKFORTER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1523). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 173°.

$\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[2,3,5,6-tetranitro-4-äthoxy-phenyl]-äthan  $C_{18}H_{11}O_9N_8Cl_3 = CCl_3 \cdot CH[C_6(NO_2)_4 \cdot O \cdot C_2H_5]_2$ . B. Aus  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan und rauchender Salpetersäure bei 0° (FRANKFORTER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1523). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 137°.

$\beta,\beta,\beta$ -Tribrom- $\alpha,\alpha$ -bis-[2,3,5,6-tetranitro-4-äthoxy-phenyl]-äthan  $C_{18}H_{11}O_9N_8Br_3 = CBr_3 \cdot CH[C_6(NO_2)_4 \cdot O \cdot C_2H_5]_2$ . B. Aus  $\beta,\beta,\beta$ -Tribrom- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan und rauchender Salpetersäure bei 0° (FRANKFORTER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1524). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 153°.

7.  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyläthan,  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-äthylenglykol  $C_{16}H_{14}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 1008). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bald  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-äthylenglykoldiacetat, bald  $\beta,\beta$ -Diphenyl-vinylacetat (TIFFENEAU, *C. r.* 150, 1183; vgl. STORMER, B. 39, 2292).

$\alpha,\alpha$ -Diphenyl-äthylenglykoldiacetat  $C_{18}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 1009). B. Beim Kochen von  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-äthylenglykol mit Acetanhydrid (TIFFENEAU, *C. r.* 150, 1183). — F: 144°.

8. 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyl  $C_{16}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 1009). B. Bei der elektrolytischen Oxydation von o-Kresol in schwefelsaurer Lösung an einer Bleianode (FICHTER, ACKERMANN, *Helv.* 2, 595). — Krystalle (aus Toluol). F: 161°.

Diacetat  $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 1010). F: 135,5° (F., A., *Helv.* 2, 596).

x,x-Dinitro-4,4'-dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyl  $C_{16}H_{12}O_4N_2$  (S. 1010).

S. 1010, Z. 27 v. u. statt „3,3'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonssäure-(4,4')“ lies „4,4'-Dioxy-5,5'-dimethyl-diphenyl-dicarbonssäure-(3,3')“.

3,3'-Dimethyl-diphenyl-bis-thioglykolsäure-(4,4')  $C_{16}H_{14}O_2S_2 = HO \cdot C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kondensation von 4,4'-Disulfhydryl-3,3'-dimethyl-diphenyl (*Hptw.*, S. 1010) mit Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 232995; C. 1911 I, 1166; *Frdl.* 10, 490). — Blättchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 167—168°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in heißem Wasser, Äther und Benzol. — Gibt mit Chlorsulfonsäure 3,3'-Dioxy-7,7'-dimethyl-5,5'-bis-thionaphthen, das durch Oxydation mit  $K_2Fe(CN)_6$  oder durch Kondensation mit Isatin, Isatinanilid oder Acenaphthenchinon in Küpenfarbstoffe übergeht.

9. 6,6'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyl  $C_{16}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 1010). B. Neben anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Oxydation von p-Kresol in schwefelsaurer Lösung an einer Bleianode (FICHTER, ACKERMANN, *Helv.* 2, 597). — Krystalle (aus Benzol). F: 153—153,5°.

Diacetat  $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88° (F., A., *Helv.* 2, 597). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

## 5. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_2$ .

1.  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl-propan,  $\alpha,\beta$ -Diphenyl-propylenglykol  $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .

a) Rechtsdrehende Form. B. Aus l-Benzoin und Methylmagnesiumjodid (Mc KENZIE, WREN, *Soc.* 97, 477). — Amorph. F: 81—82°.  $[\alpha]_D^{25} = +34,0^\circ$  (in Aceton; c = 1,65). Sehr leicht löslich in siedendem  $CS_2$  und  $CCl_4$ , kaltem Benzol, Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser. Löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

b) Inaktive Form (S. 1011). B. Bei längerer Belichtung eines Gemisches von Acetophenon und Benzylalkohol (PATERNO, PERRET, *G.* 44 I, 156; CLAMCIAN, SILBER, B. 47, 1810; R. A. L. [5] 23 I, 862). {Aus Benzoin . . . A. ch. [8] 16, 253}; Mc KENZIE, WREN, *Soc.* 97, 478). — Nadeln (aus  $CS_2$ ). F: 103,5—104,5° (Mc K., W.).

2.  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-propan,  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-propylenglykol  $C_{15}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthoxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-propan  $C_{17}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$  (vgl. S. 1011). Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Benzophenon, Syst. No. 652.

3.  $\alpha,\gamma$ -Dioxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-propan,  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-trimethylenglykol  $C_{15}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

$\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -äthoxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-propan, [ $\beta$ -Äthoxy-äthyl]-diphenyl-carbinol  $C_{17}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Äthoxy-propiphenon und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (REYNOLDS, *Am.* 44, 322). — Platten (aus Ligroin). F: 78°. Kp<sub>21</sub>: 207°. Löslich in Äther und Alkohol.

4.  $\beta,\beta$ -Bis-[4-oxy-phenyl]-propan  $C_{18}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C(C_6H_4 \cdot OH)_2$  (S. 1011). Darst. Man trägt 100 g konz. Schwefelsäure unter Kühlung in ein Gemisch von 94 g Phenol und 35 g Aceton ein und verdünnt nach  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Eiswasser (SCHMIDLIN, LANG, B. 43, 2814). — Krystallisiert aus Benzol mit  $\frac{1}{2}$  Mol Benzol, das im Vakuum bei 80° noch nicht vollständig abgegeben wird.

5. Dioxo-dimethyl-diphenylmethan, Dioxo-ditotylmethan  $C_{18}H_{16}O_2 = [HO \cdot C_6H_4(CH_3)]_2$ . Ist wahrscheinlich 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (BASF, Priv.-Mitt.). — B. Aus p-Kresol und Formaldehyd (BASF, D. R. P. 301451; C. 1917 II, 787; *Frdl.* 13, 691). — F: 126°. — Kondensation mit 2.1<sup>3</sup>.3<sup>4</sup>-Trioxy-1.3.5-trimethyl-benzol: BASF.

## 6. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{18}O_2$ .

1.  $\alpha,\delta$ -Dioxo- $\alpha,\delta$ -diphenyl-butan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl-tetramethylenglykol  $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  (S. 1013). Die im Hptw. beschriebenen Präparate vom Schmelzpunkt 93—94° werden von DUPONT (A. ch. [8] 30, 529) als Gemische der beiden Stereoisomeren (s. u.) aufgefaßt.

a) Höher-schmelzende Form,  $\alpha,\delta$ -Dioxo- $\alpha,\delta$ -diphenyl-butan vom Schmelzpunkt 113—113,5°  $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\alpha,\delta$ -Dioxo- $\alpha,\delta$ -diphenyl- $\beta$ -butin vom Schmelzpunkt 142° (S. 506) durch Einw. von 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther oder von kolloidalem Palladium in Alkohol (DUPONT, A. ch. [8] 30, 529; SALKIND, ISAKOWITSCH, *Ж.* 45, 1902; C. 1914 I, 1813); Geschwindigkeit dieser Reaktion: S., I. — Krystalle (aus Äther), Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 110—111° (D.), 113—113,5° (S., I.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (D.; S., I.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (D., C. r. 158, 716).

Diacetat  $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . Krystalle (aus Äther). F: 99—99,5° (SALKIND, ISAKOWITSCH, *Ж.* 45, 1902; C. 1914 I, 1813).

b) Niedriger-schmelzende Form,  $\alpha,\delta$ -Dioxo- $\alpha,\delta$ -diphenyl-butan vom Schmelzpunkt 89—90°  $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\alpha,\delta$ -Dioxo- $\alpha,\delta$ -diphenyl- $\beta$ -butin vom Schmelzpunkt 103—104° (S. 506) und 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (DUPONT, A. ch. [8] 30, 529). — Nadeln (aus Wasser). F: 89—90°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (D., C. r. 158, 716).

2.  $\alpha,\beta$ -Dioxo- $\alpha,\beta$ -diphenyl-butan,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl-äthylenglykol,  $\alpha$ -Äthyl-hydrobenzoin  $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .

a) Rechtsdrehende Form. B. Aus l-Benzoin und Äthylmagnesiumjodid (MC KENZIE, WREN, *Soc.* 97, 478). — Prismen (aus  $CS_2$ ). F: 96,5—97,5°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +3,2° (in Chloroform; c = 2);  $[\alpha]_D^{25}$ : +19,6° (in Alkohol; c = 2,9);  $[\alpha]_D^{25}$ : +27,4° (in Aceton; c = 4,7). Sehr leicht löslich in siedendem  $CS_2$ , leicht in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot und wird beim Erwärmen grün.

b) Inaktive Form vom Schmelzpunkt 117° (S. 1013). Bei der Einw. von eiskalter konz. Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Äthyl-hydrobenzoin entstehen  $\alpha$ -Phenyl-butyrophenon und Äthylbenzhydriyl-keton (ORCHOW, *Bl.* [4] 25, 183; TIFFENBAU, O., C. r. 171, 401; *Bl.* [4] 29, 424).

3.  $\beta,\gamma$ -Dioxo- $\beta,\gamma$ -diphenyl-butan,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl-äthylenglykol, Acetophenonpinakon  $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_5$ .

a) Bei 122° schmelzende Form (S. 1013). B. Aus Acetophenon durch Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther (DE LEEUW, R. 30, 245), mit Calcium in Alkohol (DE L.), mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (DE L.) oder in 80%igem Alkohol (COHEN, R. 38, 122), durch Erhitzen mit Magnesium und  $HgCl_2$  und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (JOELIN, *Am. Soc.* 39, 292), durch Belichtung von Lösungen in Alkohol oder Isopropylalkohol (CIAMICIAN, SILBER, B. 33, 2912; 34, 1538; 47, 1807; R. A. L. [5] 10 I, 98; 23 I, 860; vgl. A. PATERNÒ, MASELLI, G. 42 I, 68; R. A. L. [5] 21 I, 238) oder durch Belichtung einer Lösung in Benzylalkohol (CI., S., B. 47, 1810; R. A. L. [5] 23 I, 862). Aus Diacetyl und Phenylmagnesiumbromid oder aus Benzil und Methylmagnesiumjodid (J.). — F: 122° (CI., S.; Co.), 123—124° (DE L.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 180° bis 200°  $\beta,\gamma$ -Diphenyl- $\alpha,\gamma$ -butadien (?) (THÖRNER, ZINCKE, B. 13, 645; J.).

b) Bei 86—87° schmelzende Form. B. Neben der bei 122° schmelzenden Form bei der Einw. von Sonnenlicht auf Lösungen von Acetophenon in Alkohol oder Isopropylalkohol (CIAMICIAN, SILBER, B. 47, 1807; R. A. L. [5] 23 I, 860). — Krystalle (aus Benzol). F: 86—87°.

4.  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -di-*o*-tolyl-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Di-*o*-tolyl-äthylenglykol  $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der elektrolytischen Reduktion von *o*-Toluyaldehyd in einem mit Kaliumacetat versetzten Gemisch von Essigester, Alkohol und Wasser (LAW, Soc. 99, 1116). Aus monomerem Glyoxal und *o*-Tolylmagnesiumbromid (WREN, STILL, Soc. 103, 1773). — Nadeln (aus Petroläther oder Wasser). F: 116,5—118° (W., St.), 118° (L.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in siedendem Wasser und Petroläther (W., St.).

Diacetat  $C_{20}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Prismen (aus Methanol). F: 99—100° (WREN, STILL, Soc. 103, 1773). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

5.  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -di-*p*-tolyl-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Di-*p*-tolyl-äthylenglykol  $C_{16}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Hochschmelzende Form, Hydrotoluoin (S. 1014). B. In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von *p*-Xylol in verd. Schwefelsäure in einem Bleigefäß ohne Diaphragma (FICHTER, RINDERSPACHER, Helv. 9, 1098; vgl. F., STOCKER, B. 47, 2018). In geringer Menge bei der Belichtung einer Lösung von *p*-Toluyaldehyd in Trimethyläthylen (PATERNO, PERRET, G. 44 I, 155). Aus monomerem Glyoxal und *p*-Tolylmagnesiumbromid (WREN, STILL, Soc. 103, 1772). — Nadeln (aus Methanol). F: 161° (F., St.), 161,8—162,6° (W., St.). Leicht löslich in siedendem Benzol und in kaltem Aceton, schwer in siedendem Wasser und Petroläther (W., St.).

Diacetat der hochschmelzenden Form  $C_{20}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 105—106° (WREN, STILL, Soc. 103, 1773). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und heißem Methanol.

6.  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-propan,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl-äthylenglykol  $C_{16}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure-äthylester und Phenylmagnesiumbromid (PARRY, Soc. 99, 1171; MEERWEIN, A. 396, 259). Aus Benzilsäuremethylester und Methylmagnesiumjodid (ERDMANN, Dissertation [Rostock 1910], S. 50, 62). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 89—89,5° (P.), 91° (M.), 92° (E.).  $Kp_{16}$ : 120° (E.). Fast unlöslich in Petroläther, sehr leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (P.). — Geht bei der Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure, bei der Einw. von kalter konz. Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit einem Gemisch aus 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser in  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-aceton über (E., Dissertation, S. 71; M.; P., Soc. 99, 1172; 107, 115).

$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -methoxy- $\beta$ -methyl- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-propan  $C_{17}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(O \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha$ -Methoxy-diphenyllessigsäuremethylester und Methylmagnesiumjodid (MEERWEIN, A. 396, 263). — Prismen (aus Petroläther). F: 45—47°.  $Kp_{16}$ : 181—182°. — Liefert mit kalter konz. Schwefelsäure  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-aceton.

7. 1,2-Dioxy-1,2-diäthyl-acenaphthen  $C_{16}H_{18}O_2 =$   B. Aus

Acenaphthenchinon und Äthylmagnesiumbromid (CALDERARO, G. 43 II, 635). — Nadeln (aus Methanol). F: 197—198°. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigsäure.

## 7. Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{20}O_2$ .

1.  $\alpha,\alpha$ -Bis-[4-oxy-phenyl]-pentan  $C_{17}H_{20}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus  $\gamma$ -Oxo- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-oxy-phenyl]-pentan durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (BOESCH, B. 52, 2079). — Krystallmasse.  $Kp_{25}$ : 300—301°.

Dimethyläther  $C_{15}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus  $\gamma$ -Oxo- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-pentan durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (BOESCH, B. 52, 2078). —  $Kp_{25}$ : 264—265°.

$\alpha,\alpha$ -Bis-[ $x,x$ -dinitro-4-oxy-phenyl]-pentan  $C_{17}H_{16}O_2N_4 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha,\alpha$ -Bis-[4-oxy-phenyl]-pentan und Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig (BOESCH, B. 52, 2079). — Hellgelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 146—148° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol. Löslich in verd. Natronlauge mit rotgelber Farbe.

2.  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-butan,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl- $\alpha,\alpha'$ -di-phenyl-äthylenglykol  $C_{17}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$ . B. Aus Methyl-äthylglykolsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid (MEERWEIN, A. 419, 156). — Sehr zähflüssiges Öl.  $Kp_{15}$ : 202°. — Liefert beim Eintragen in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-aceton.

3.  **$\beta$ -Methyl- $\delta$ , $\delta$ -bis-[4-oxy-phenyl]-butan**  $C_{17}H_{20}O_2 = (HO \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isovaleraldehyd und Phenol in Gegenwart von konz. Salzsäure (IWANOW, *Ж.* **44**, 908; *C.* **1913** I, 705). — Nadeln (aus Wasser oder Methanol). F: 154°. Löslich in 650 Tln. siedendem Wasser und in 8800 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

**Dimethyläther**  $C_{19}H_{24}O_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Dickflüssig.  $Kp_{11}$ : 230—230,5°;  $D_4^{20}$ : 1,0627;  $D_4^{25}$ : 1,0487 (IWANOW, *Ж.* **44**, 909; *C.* **1913** I, 705). — Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig 4,4'-Dimethoxy-benzophenon und 4-Methoxy-benzoesäure.

4.  **$\beta$ , $\delta$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\delta$ , $\delta$ -diphenyl-butan**  $C_{17}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\beta$ -Oxy- $\beta$ , $\beta$ -diphenyl-propionsäureäthylester und  $CH_3 \cdot MgI$  (BERBERIANU, *C.* **1913** II, 766). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther und Benzol, sehr wenig in Petroläther, unlöslich in siedendem Wasser. — Geht bei der Einw. von rauchender Salzsäure oder von Ameisensäure in  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ , $\alpha$ -diphenyl- $\alpha$ , $\beta$ -butadien über.

5. **tert.-Butyl-phenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol**  $C_{17}H_{20}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(CH_3)_3$ .

**tert.-Butyl-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol**  $C_{18}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(CH_3)_3$ . B. Aus  $\omega$ , $\omega$ , $\omega$ -Trimethyl-acetophenon und 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid (RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] **30**, 370). — Krystalle. F: 67—68°.  $Kp_{15}$ : 210—215°. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl- $\gamma$ -[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -butylen (R.-L., *A. ch.* [8] **30**, 396; vgl. RAMART, *C. r.* **179**, 635).

**tert.-Butyl-phenyl-[4-äthoxy-phenyl]-carbinol**  $C_{19}H_{24}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(CH_3)_3$ . B. Aus  $\omega$ , $\omega$ , $\omega$ -Trimethyl-acetophenon und 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid (RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] **30**, 371). — Zähflüssig.  $Kp_{15}$ : 215—220°. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl- $\gamma$ -[4-äthoxy-phenyl]- $\alpha$ -butylen (R.-L., *A. ch.* [8] **30**, 397; vgl. RAMART, *C. r.* **179**, 635).

6.  **$\beta$ , $\beta$ -Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan**  $C_{17}H_{20}O_2 = [HO \cdot C_6H_3(CH_3)]_2C(CH_3)_2$ . B. Aus Aceton und o-Kresol in Gegenwart von konz. Salzsäure (ZINCKE, *A.* **400**, 33). — Nadeln (aus Xylol). F: 136°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Benzin. — Liefert mit Brom in Eisessig  $\beta$ , $\beta$ -Bis-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, mit unverdünntem Brom  $\alpha$ , $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -Tetrabrom- $\beta$ -[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, 3,4,5-Tribrom-2-oxy-tolol und etwas 3,4,5,6-Tetrabrom-2-oxy-toluol (Z., *A.* **400**, 29, 33).

**Diacetat**  $C_{21}H_{24}O_4 = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)]_2C(CH_3)_2$ . Prismen (aus Alkohol). F: 88—89° (ZINCKE, *A.* **400**, 33). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzin.

**$\beta$ , $\beta$ -Bis-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan**  $C_{17}H_{18}O_2Br_2 = [HO \cdot C_6H_2Br(CH_3)]_2C(CH_3)_2$ . B. Aus  $\beta$ , $\beta$ -Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan und Brom in Eisessig (ZINCKE, *A.* **400**, 33). — An der Luft verwitternde Tafeln (aus Eisessig) oder Doppelpyramiden (aus Benzin). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Gibt mit unverdünntem Brom dieselben Produkte wie  $\beta$ , $\beta$ -Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan (s. o.); bei einem Versuch wurde außerdem eine Verbindung  $C_{10}H_8Br_5$  (Nadeln; F: 250—251°) erhalten (Z., *A.* **400**, 35 Anm.).

**Diacetat**  $C_{21}H_{22}O_4Br_2 = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br(CH_3)]_2C(CH_3)_2$ . Tafeln (aus Eisessig). F: 145° (ZINCKE, *A.* **400**, 34).

## 8. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{22}O_2$ .

1.  **$\alpha$ , $\zeta$ -Dioxy- $\alpha$ , $\zeta$ -diphenyl-hexan**  $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Durch Reduktion von  $\alpha$ , $\delta$ -Dibenzoyl-butan mit Natrium und Alkohol (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 344). — Nadeln (aus Benzol). F: 109—110°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und siedendem Benzol.

2.  **$\beta$ , $\varepsilon$ -Dioxy- $\beta$ , $\varepsilon$ -diphenyl-hexan**  $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_5$ .

a) Bei 154° schmelzende Form. B. Aus dem bei 125—127° schmelzenden  $\beta$ , $\varepsilon$ -Dioxy- $\beta$ , $\varepsilon$ -diphenyl- $\gamma$ -hexin (S. 508) durch Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz oder kolloidalem Palladium (SALKIND, KWAPISCHESKI, *Ж.* **47**, 702; *C.* **1916** I, 922). — Säulen (aus Äther). F: 154°. 100 g Äther lösen bei 10° 2 g. — Liefert beim Erhitzen mit 15%iger Schwefelsäure ein Oxyd  $C_{18}H_{20}O$  (Syst. No. 2370).

b) Bei 142° schmelzende Form. B. Aus dem bei 163° schmelzenden  $\beta$ , $\delta$ -Dioxy- $\beta$ , $\delta$ -diphenyl- $\gamma$ -hexin (S. 508) durch Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz oder kolloidalem Palladium (SALKIND, KWAPISCHESKI, *Ж.* **47**, 701; *C.* **1916** I, 922). — Krystalle.

F: 142°. 100 g Äther lösen bei 10° 0,9 g; unlöslich in Wasser, löslich in Aceton. — Gibt mit Schwefelsäure eine schwache Gelbfärbung.

3.  *$\alpha,\delta$ -Dioxy- $\alpha,\delta$ -di- $p$ -tolyl-butan*  $C_{18}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

a) Bei 133—134° schmelzende Form. B. Aus dem bei 173° schmelzenden  $\alpha,\delta$ -Dioxy- $\alpha,\delta$ -di- $p$ -tolyl- $\beta$ -butin (S. 508) und Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (DUPONT, C. r. 158, 715). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°.

b) Bei 103—104° schmelzende Form. B. Aus dem bei 127° schmelzenden  $\alpha,\delta$ -Dioxy- $\alpha,\delta$ -di- $p$ -tolyl- $\beta$ -butin (S. 508) und Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (D., C. r. 158, 715). — Nadeln (aus  $CCl_4$ ). F: 103—104°.

Beide Formen geben mit konz. Schwefelsäure rote Färbungen (D., C. r. 158, 716).

4.  *$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\alpha,\alpha$ -dibenzyl-propan,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha',\alpha'$ -dibenzyl-äthylenglykol*  $C_{18}H_{22}O_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure-äthylester und Benzylmagnesiumchlorid (PARRY, Soc. 99, 1173). — Prismen (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 47—48°.

5.  *$\delta,\varepsilon$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\delta,\varepsilon$ -diphenyl-pentan,  $\alpha$ -Isobutyl- $\alpha',\alpha'$ -diphenyl-äthylenglykol,  $\alpha$ -Isobutyl-hydrobenzoin*  $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Benzoin und Isobutylmagnesiumbromid (ORECHOW, Bl. [4] 25, 185). — Prismen (aus Toluol). Schmilzt unscharf bei 101—109°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 0° ms-Isobutyl-desoxybenzoin.

6.  *$\gamma,\delta$ -Dioxy- $\gamma,\delta$ -diphenyl-hexan,  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl-äthylenglykol*  $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot C_6H_5$ .

a) Höherschmelzende Form (S. 1017). B. Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Belichtung einer Lösung von Äthylphenylketon in Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, B. 47, 1809; R. A. L. [5] 23 I, 861). — Blätter oder Prismen (aus Petroläther). F: 138—139°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroläther.

b) Niedrigerschmelzende Form. B. s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Kristalle (aus Äther). F: 113° (C., S., B. 47, 1810; R. A. L. [5] 23 I, 862).

7.  *$\beta,\delta$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\delta$ -phenyl- $\delta$ - $p$ -tolyl-butan*  $C_{18}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl- $\beta$ - $p$ -tolyl-propionsäureäthylester<sup>1)</sup> und  $CH_3 \cdot MgI$  (BERBERIANU, C. 1913 II, 766). — Prismen. F: 63°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in Benzol.

9.  *$\alpha,\gamma$ -Dioxy- $\gamma$ -äthyl- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-pentan*  $C_{19}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\beta$ -Oxy- $\beta,\beta$ -diphenyl-propionsäureäthylester und  $C_2H_5 \cdot MgI$  (BERBERIANU, C. 1913 II, 766). — Prismen (aus Äther). F: 50°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther.

## 10. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{26}O_2$ .

1. *Dioxy-dimethyl-diisopropyl-diphenyl aus 4-Methyl-2-isopropyl-phenol*  $C_{20}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Oxydation von 4-Methyl-2-isopropyl-phenol mit verd.  $FeCl_3$ -Lösung oder mit Luft in Gegenwart des mit Glycerin macerierten Pilzes *Russula delicata* (COUSIN, HÉRISSEY, C. r. 155, 216; Bl. [4] 11, 854). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96—97° (korrr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. Leicht löslich in verd. Alkalilauge. — Gibt mit  $FeCl_3$  keine Färbung.

2. *Dioxy-dimethyl-diisopropyl-diphenyl aus Carvacrol, Dicarvacrol, Dehydrodicarvacrol*  $C_{20}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)(OH) \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 1020). B. Durch Oxydation von Carvacrol mit  $FeCl_3$  in verd. Alkohol (COUSIN, HÉRISSEY, C. r. 150, 1334; Bl. [4] 7, 662). — Nadeln mit  $2H_2O$  (aus verd. Alkohol). Wird bei 110° wasserfrei. F: 165—166° (wasserfrei). Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform und Eisessig, sehr wenig in Petroläther. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Gibt in Chloroform mit 4 Atomen Chlor Dichlordicarvacrol, mit überschüssigem Chlor die Verbindung  $C_{20}H_{22}O_2Cl_4$  (s. u.), mit Brom Dibromdicarvacrol (C., C. r. 154, 441; Bl. [4] 11, 333). Gibt mit  $FeCl_3$  in absol. Alkohol keine Färbung (C., H., Bl. [4] 7, 663).

Verbindung  $C_{20}H_{22}O_2Cl_4$ . B. Aus Dicarvacrol und überschüssigem Chlor in Chloroform (COUSIN, C. r. 154, 442; Bl. [4] 11, 335). — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). Zersetzt

<sup>1)</sup> Über die Gewinnung dieser Verbindung finden sich in der Literatur keine Angaben.



sich bei 155—156°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Unlöslich in Alkalien. — Gibt beim Schütteln mit Zinkstaub in Alkohol Dichlordicarvacrol.

**Dimethyläther**  $C_{22}H_{30}O_2 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3)(O \cdot CH_3)]_2$ . B. Aus Dicarvacrol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (COUSIN, HÉRISSEY, C. r. 150, 1335; Bl. [4] 7, 664). — Prismen. Erweicht bei 98°, ist bei 110° geschmolzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Chloroform.

**Diacetat**  $C_{24}H_{30}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)]_2$ . B. Aus Dicarvacrol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (COUSIN, HÉRISSEY, C. r. 150, 1335; Bl. [4] 7, 665). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 169°, F: 182—183°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform und Petroläther.

**Dichlordicarvacrol**  $C_{20}H_{24}O_2Cl_2$ . B. Aus Dicarvacrol und 4 Atomen Chlor in Chloroform (COUSIN, C. r. 154, 442; Bl. [4] 11, 334). Aus der Verbindung  $C_{20}H_{22}O_2Cl_8$  (S. 496) beim Schütteln mit Zinkstaub in Alkohol (C.). — Schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 163—164° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem verdünntem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Löslich in Alkalien.

**Dibromdicarvacrol**  $C_{20}H_{24}O_2Br_2$ . B. Aus Dicarvacrol und 4 Atomen Brom in Chloroform (COUSIN, C. r. 154, 441; Bl. [4] 11, 333). — Schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 179—180° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Löslich in Alkalien.

3. **Dioxy-dimethyl-diisopropyl-diphenyl aus Thymol, Dithymol**  $C_{20}H_{28}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3)(OH) \cdot C_6H_4(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$  (S. 1020). B. Aus Thymol bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Schwefelsäure an Bleidioxid-Anoden, neben anderen Produkten (FICHTER, SPOCKER, B. 47, 2018; F., RINDERSPACHER, Helv. 10, 104), bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkoh. Lösung im Sonnenlicht (BRISSEMORET, BLANCHE-TIÈRE, Bl. [4] 7, 235) und bei der Oxydation mit  $K_2S_2O_8$  in Gegenwart von  $AgNO_3$  in wäbr. Lösung (AUSTIN, Soc. 99, 265). — Schmelzpunkt des wasserhaltigen Dithymols: 140° (F., R., Helv. 10, 104), des wasserfreien Dithymols: 162° (Av.), 164—165° (Br., Bl.), 165° (F., R.).

## 11. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{30}O_2$ .

1.  **$\alpha,\alpha$ -Dioxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-decan**  $C_{22}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-octan durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (BORSCHKE, WOLLE-MANN, B. 44, 3188). — Nadeln (aus Ligroin). F: 70—72°. — Gibt beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$   $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha$ -decadien.

2. **Bis-[1-oxy-2-methyl-5-isopropenyl-cyclohexen-(2)-yl-(1)]-acetylen**  $C_{22}H_{30}O_2 = H_2C < \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH[C(CH_3)_2 \cdot CH_2] \end{array} \begin{array}{c} C(CH_3) \\ | \\ CH_2 \end{array} > C(OH) \cdot C \cdot C \cdot (HO)C < \begin{array}{c} C(CH_3) \\ | \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH[C(CH_3)_2 \cdot CH_2] \end{array} > CH_2$ . B. Aus Carvon und Acetylendiamagnesiumbromid (JOZITSCH, Z. 34, 243). — Krystalle F: 145—147°.

## 8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$ .

### 1. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2$ .

#### 2.8-Dioxy-pentanthren $C_{13}H_{10}O_2$ .

**9-Brom-2.8-diacetoxy-pentanthren**  $C_{17}H_{14}O_4Br = C_{13}H_7Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (S. 1022). S. 1022, Zeile 2 v. o. statt „3-Brom-2 (oder 3)-oxy-8 (oder 2)-oxo-pentanthren-dihydrid (Syst. No. 752)“ lies „9-Brom-2 (oder 8)-oxy-8 (oder 2)-oxo-pentanthren-dihydrid (Bd. VIII, S. 165)“.

### 2. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$ .

1. **2.4-Dioxy-stilben,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[2.4-dioxy-phenyl]-äthylen**  $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4(OH)_2$ .

**$\alpha'$ -Nitro-2.4-dimethoxy-stilben**  $C_{16}H_{14}O_4N = C_6H_5 \cdot C(NO_2) : CH \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Man läßt 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd längere Zeit auf Phenylnitromethan in alkoh. Lösung in Gegenwart von salzsaurem Methylamin und  $Na_2CO_3$  einwirken (KAUFFMANN, B. 52, 1432). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120°.

2. **2.5-Dioxy-stilben,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[2.5-dioxy-phenyl]-äthylen**  $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4(OH)_2$ .

**$\alpha'$ -Nitro-2,5-dimethoxy-stilben**  $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot C(NO_2) : CH \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Man läßt 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd längere Zeit auf Phenylinitromethan in alkoh. Lösung in Gegenwart von salzsaurem Methylamin und  $Na_2CO_3$  einwirken (KAUFFMANN, *B.* 50, 636). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). *F.* 124°. Leicht löslich in Pyridin und Chloroform, weniger in Benzol, Alkohol und Äther. Fluoresciert in festem Zustand schwach gelb, in Chloroform- oder Pyridin-Lösung schwach orangerot.

**3. Hochschmelzendes 2,2'-Dioxy-stilben, hochschmelzendes  $\alpha\beta$ -Bis-[2-oxy-phenyl]-äthylen**  $C_{16}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

Dimethyläther, 2,2'-Dimethoxy-stilben  $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 1022). *B.* Durch pyrogene Zersetzung von Bis-[2-methoxy-benzal]-hydrazin oberhalb 270° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] 9, 1064). — *F.* 136°.

2,2'-Diäthoxy-stilben  $C_{18}H_{20}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch pyrogene Zersetzung von Bis-[2-äthoxy-benzal]-hydrazin oberhalb 287° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] 9, 1066). — Krystalle (aus Alkohol). *F.* 87,5°.

2,2'-Dibensoxy-stilben  $C_{28}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch pyrogene Zersetzung von Bis-[2-benzyloxy-benzal]-hydrazin (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] 9, 1067). — Blättchen (aus Alkohol). *F.* 117,6°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

**4. 2,4'-Dioxy-stilben,  $\alpha$ -[2-Oxy-phenyl]- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-äthylen**  $C_{14}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

4'-Oxy-2-methoxy-stilben  $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. STÖRMER, FRIEDEL, *B.* 44, 1838. — *B.* Man schmilzt  $\alpha\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure und Phenol auf dem Wasserbad zusammen und behandelt die entstandene  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -[4-oxy-phenyl]- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure mit Sodalösung (ST., FR., *B.* 44, 1843; vgl. a. WERNER, *B.* 39, 32). Aus 2-Methoxy- $\alpha$ -[4-oxy-phenyl]-zimtsäure durch Destillation mit Natronkalk (ST., FR., *B.* 44, 1852). — Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). *F.* 149° (ST., FR.), 150–154° (W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin und Benzol (W.; ST., FR.). Leicht löslich in kalter Natronlauge, unlöslich in Ammoniak (W.); löslich in heißer Sodalösung (ST., FR.). — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in siedender Natronlauge o-Methoxy-benzoesäure (ST., FR.). Bei Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol entsteht 4'-Oxy-2-methoxy-dibenzyl (ST., FR.).

2,4'-Dimethoxy-stilben  $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STÖRMER, FRIEDEL, *B.* 44, 1838. — *B.* Aus 4'-Oxy-2-methoxy-stilben und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ST., FR., *B.* 44, 1846; vgl. a. WERNER, *B.* 39, 34). Bei der Destillation von 2,4'-Dimethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure oder 4,2'-Dimethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure mit Natronkalk (ST., FR., *B.* 44, 1851, 1852). — Blau fluoreszierende Blättchen (aus Alkohol). *F.* 93° (ST., FR.), 94–95° (W.). — Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen o- und p-Methoxy-benzoesäure (ST., FR.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2,4'-Dimethoxy-dibenzyl (ST., FR.).

4'-Oxy-2-äthoxy-stilben  $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -[4-oxy-phenyl]- $\beta$ -[2-äthoxy-phenyl]-propionsäure bei Einw. von Sodalösung (STÖRMER, FRIEDEL, *B.* 44, 1852). — Blau fluoreszierende Nadeln (aus Ligroin). *F.* 107°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln; etwas löslich in heißer Sodalösung.

2-Methoxy-4'-äthoxy-stilben  $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4'-Oxy-2-methoxy-stilben und Diäthylsulfat in alkal. Lösung (STÖRMER, FRIEDEL, *B.* 44, 1846). — Blau fluoreszierende Nadeln (aus Alkohol). *F.* 70°.

4'-Methoxy-2-äthoxy-stilben  $C_{17}H_{18}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4'-Oxy-2-äthoxy-stilben und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (STÖRMER, FRIEDEL, *B.* 44, 1852). — Blau fluoreszierende Blättchen (aus Ligroin). *F.* 60°. Löslich in fast allen Lösungsmitteln.

2-Methoxy-4'-acetoxy-stilben  $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STÖRMER, FRIEDEL, *B.* 44, 1838. — Blättchen bzw. Nadeln (aus Alkohol). *F.* 102° (ST., FR., *B.* 44, 1846; vgl. a. WERNER, *B.* 39, 34). Löslich in Äther, Ligroin, Benzol und Eisessig (W.).

**5. 3,4-Dioxy-stilben,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[3,4-dioxy-phenyl]-äthylen**  $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

$\alpha'$ -Nitro-3,4-dimethoxy-stilben  $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot C(NO_2) : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 3,4-Dimethoxy-benzaldehyd und Phenylinitromethan in Gegenwart von Methylaminhydrochlorid und Soda (KAUFFMANN, *B.* 53, 1431). — Citronengelbe Krystalle. *F.* 109°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Pyridin und Chloroform. Zeigt in Lösung keine, in fester Form ganz schwache Fluoreszenz.

6. **3,3'-Dioxy-stilben,  $\alpha,\beta$ -Bis-[3-oxy-phenyl]-äthylen**  $C_{14}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

Dimethyläther, 3,3'-Dimethoxy-stilben  $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 1022). B. Durch pyrogene Zersetzung von Bis-[3-methoxy-benzal]-hydrazin (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] 9, 1065). — Prismen (aus Alkohol). F: 97,5°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und Äther.

7. **4,4'-Dioxy-stilben,  $\alpha,\beta$ -Bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen**  $C_{14}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

4,4'-Dimethoxy-stilben  $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 1023). B. {Bei der elektrolytischen Reduktion von Anisaldehyd in saurer Lösung (LAW, *Soc.* 91, 759); TAFEL, SCHEFFS, *B.* 44, 2152). Bei der elektrolytischen Reduktion von  $\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan in alkoh. Salzsäure an einer amalgamierten Zink-Kathode (BRAND, *B.* 46, 2939). Durch pyrogene Zersetzung von Bis-[4-methoxy-benzal]-hydrazin oberhalb 290° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] 9, 1065). — F: 214° (T., SCH.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2018 kcal/Mol (LEMOULT, *C. r.* 152, 1402; vgl. a. SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* 32, 397). Thermische Analyse der binären Gemische mit Stilben (Eutektikum bei 116,5° und 94 Gew.-% Stilben) und mit Azobenzol: P., N., *Bl.* [4] 13, 879. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe (BR.). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol  $C_6H_3(NO_2)_3 + 2 C_6H_5(NO_2)_2$ . Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 145—155° (Zers.) (PFEIFFER, *A.* 412, 299).

4,4'-Diäthoxy-stilben  $C_{18}H_{20}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 1023). B. Durch Reduktion von  $\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen mit Zinkstaub und alkoh. Ammoniak (FRANKFORTER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1523). Bei der elektrolytischen Reduktion von  $\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthan in alkoh. Salzsäure an einer amalgamierten Zink-Kathode (BRAND, *B.* 46, 2939). Durch pyrogene Zersetzung von Bis-[4-äthoxy-benzal]-hydrazin oberhalb 310° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] 9, 1067). — F: 208° (P., N.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe (BR.).

8.  **$\alpha,\alpha'$ -Dioxy-stilben,  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl-äthylen**  $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH) : C(OH) \cdot C_6H_5$ .

Diacetate  $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$  (S. 1025). Bei langsamem Zusatz von  $KNO_3$  zu einer Lösung des  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Diacetats in Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei —15° erhält man Benzoimmononitrat und eine Verbindung  $C_{14}H_{10}O_4N$  (s. u.); das  $\beta$ -Diacetat wird gleichzeitig zum Teil in das  $\alpha$ -Diacetat umgelagert (FRANCIS, KEANE, *Soc.* 99, 347).

Verbindung  $C_{14}H_{11}O_4N$  (= x-Nitro-benzoin?). B. s. o. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (FRANCIS, KEANE, *Soc.* 99, 348). — Ist gegen siedende Kalilauge beständig.

4'-Nitroso-4-nitro- $\alpha,\alpha'$ -dioxy-stilben (?)  $C_{14}H_{10}O_5N_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (?). B. Man löst 4,4'-Dinitro-desoxybenzoin-ms-carbonsäurenitril in sehr verd. Natronlauge, gießt die rote Lösung in Salzsäure ein und extrahiert das ausgeschiedene Produkt mit viel siedendem Wasser oder wenig Eisessig (HELLER, *B.* 46, 293). — Eisessig-haltige Blättchen (aus Eisessig). Wird eisessigfrei bei 130°, schwärzt sich von 210° ab und schmilzt gegen 225° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwerer in Eisessig und Toluol; löslich in Sodalösung mit gelbroter Farbe. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Gibt beim Erwärmen mit 66%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad p-Nitro-benzoesäure. Bei der Reduktion mit  $SnCl_2$  in konz. Salzsäure und Eisessig bei Wasserbadtemperatur entsteht p-Amino-benzoesäure. Geht beim Erwärmen mit Natronlauge zum Teil in p-Azoxy-benzoesäure über. Die alkoh. Lösung gibt mit  $FeCl_3$  eine intensiv dunkelrote Färbung. Löst sich in Fehlingscher Lösung mit hellgrüner Farbe, ohne daß hierbei Reduktion eintritt. Verlauf der Acetylierung und Benzoylierung: H.

9.  **$\alpha,\alpha$ -Bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen**  $C_{14}H_{12}O_2 = CH_2 : C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ .

$\beta$ -Chlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen  $C_{16}H_{16}O_2Cl = CHCl : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$  (S. 1026). F: 80—81° (BRAND, *B.* 46, 2942).

$\beta$ -Chlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen  $C_{18}H_{20}O_2Cl = CHCl : C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$  (S. 1026). F: 76° (BRAND, *B.* 46, 2942).

$\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen  $C_{16}H_{14}O_2Cl_2 = CCl_2 : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$  (S. 1026). Krystalle (aus Alkohol). F: 109° (FRANKFORTER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1522).

$\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen  $C_{18}H_{18}O_2Cl_2 = CCl_2 : C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$  (S. 1026). Nadeln (aus Alkohol). F: 97° (FRANKFORTER, KRITCHEVSKY, *Am. Soc.* 36, 1523). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Ammoniak 4,4'-Diäthoxy-stilben.

3. Dioxy-Verbindungen  $C_{17}H_{14}O_2$ .

1. *a*- $\gamma$ -Bis-[4-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{17}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

*a*- $\gamma$ -Dichlor- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen, „Ketoehlorid des 4,4'-Dimethoxy-benzalacetophenons“  $C_{17}H_{12}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (vgl. S. 1027). Diese im Hptw. als  $\gamma$ - $\gamma$ -Dichlor- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen beschriebene Verbindung von STRAUS, HÜSSY (B. 42, 2173) wurde von STRAUS (A. 393, 239) als  $\alpha$ - $\gamma$ -Dichlor- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen erkannt. — B. Man behandelt 4,4'-Dimethoxy-chalkon in Benzol mit  $PCl_5$  unter Kühlung, schüttelt die ausgeschiedene  $PCl_5$ -Doppelverbindung mit Eiswasser und Benzol und sättigt die Benzol-Lösung bei Gegenwart von  $CaCl_2$  mit Chlorwasserstoff; man engt das Reaktionsgemisch im Vakuum bei 30–35° ein und filtriert vom Calciumchlorid ab (STRAUS, A. 374, 141). — Prismen (aus  $CS_2$  + Petroläther). F: 78°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer in Petroläther. Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: STR. — Färbt sich auch im Vakuum und bei Lichtabschluß bald oberflächlich braun. Einw. einer Lösung von Chlor in  $CCl_4$ : STR. Gibt mit Brom in  $CS_2$  das Perbromid des  $\alpha$  (oder  $\gamma$ )-Chlor- $\gamma$  (oder  $\alpha$ )-brom- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylens (STR., A. 374, 147; 393, 268). Beim Schütteln der Lösung in Benzol und Äther mit Wasser entsteht  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen; bei sehr kurzer Einw. von Methanol unter Kühlung entsteht  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -methoxy- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen, das durch die bei der Reaktion entstehende methylalkoholische Salzsäure rasch zu 4,4'-Dimethoxy-chalkon verseift wird; analog reagiert Eisessig (STR., A. 374, 150; 393, 250). Bildet farbige Lösungen mit konz. Salzsäure und Salpetersäure, mit flüssigem Schwefeldioxyd, Thionylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphorylchlorid, Acetylchlorid und Nitrilen. —  $C_{17}H_{12}O_2Cl_2 + 4I$ . Dunkler krystalliner Niederschlag. F: 81–83°. Beständig. —  $C_{17}H_{12}O_2Cl_2 + HCl$ . Blaue Nadeln (aus  $CS_2$  + Petroläther). Gibt bereits bei Zimmertemperatur  $HCl$  ab. —  $C_{17}H_{12}O_2Cl_2 + 4HgCl_2$ . Braunviolette Nadeln (aus Äther). Löslich in warmem Benzol, schwer in Äther. —  $C_{17}H_{12}O_2Cl_2 + PCl_5$ . Grüngelbe Blättchen (aus  $CS_2$ ). —  $C_{17}H_{12}O_2Cl_2 + PCl_5 + C_6H_6$ . Stahlblaue Krystalle (aus Benzol).

$\alpha$  (oder  $\gamma$ )-Chlor- $\gamma$  (oder  $\alpha$ )-brom- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen, „Ketoehloridbromid des 4,4'-Dimethoxy-benzalacetophenons“  $C_{17}H_{13}O_2ClBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CH \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  bezw. Gemisch beider Formen. Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 271, 273. — B. Aus  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen in Benzol durch Einw. einer Lösung von  $HCl$  in Benzol bei Gegenwart von  $CaCl_2$  unter Kühlung; analog durch Einw. einer Lösung von  $HBr$  in Benzol auf  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen (STR., A. 374, 187, 192). Durch Einw. äquimolekularer Mengen von  $\alpha$ - $\gamma$ -Dichlor- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen und  $\alpha$ - $\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen aufeinander in Benzol bei Zimmertemperatur (STR., A. 374, 197). Das Perbromid entsteht durch Einw. von 3 Mol Brom auf  $\alpha$ - $\gamma$ -Dichlor- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen in  $CS_2$  (STR., A. 374, 147). — Citronengelbe Prismen. F: 71°. Färbt sich beim Aufbewahren dunkel (STR., A. 374, 188). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: STR., A. 374, 190. — Quantitativer Verlauf der Reaktion mit Wasser und mit Methanol: STR., A. 374, 190. Das Gleichgewicht zwischen dem Ketoehloridbromid, Ketoehlorid und Ketobromid in Benzol-Lösung liegt ganz auf der Seite des Ketoehloridbromids (STR., A. 374, 196; 393, 273). — Perbromid  $C_{17}H_{13}O_2ClBr + Br_2$ . F: ca. 122° (Zers.) (STR., A. 374, 189; vgl. a. STR., A. 374, 147). — Perjodid. Grüner, krystalliner Niederschlag (aus  $CS_2$ ). F: 102–104° (Zers.). — Über ein in stahlblauen Nadeln krystallisierendes Hydrobromid ( $C_{17}H_{13}O_2ClBr + HBr$ ) vgl. STR. — Additionelle Verbindung mit  $SO_2$ . Grüne, metallisch glänzende Krystalle (aus  $CS_2$  + Petroläther). —  $C_{17}H_{13}O_2ClBr + 2HgBr_2$ . Rotviolette Nadeln (aus Äther).

$\alpha$ - $\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen, „Ketobromid des 4,4'-Dimethoxy-benzalacetophenons“  $C_{17}H_{13}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr : CH \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 239. — B. Aus  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen durch Einw. von  $HBr$  in Benzol in Gegenwart von  $CaBr_2$  (STR., A. 374, 166). Die Verbindung mit Quecksilberbromid (s. u.) entsteht aus 4,4'-Dimethoxy-chalkon durch Kochen mit  $PBr_3$  in Benzol und nachfolgendes Behandeln mit Quecksilberbromid (STR., A. 374, 164, 170). — Citronengelbe Prismen (aus  $CS_2$  + Petroläther). F: 64°. Färbt sich, auch im Vakuum unter Lichtabschluß aufbewahrt, oberflächlich braun. Leicht löslich in hydroxylfreien Lösungsmitteln außer in Petroläther. Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: STR. — Verhält sich gegen Wasser und Methanol wie das entsprechende Ketoehlorid (s. o.) Einw. von  $AgCl$  in Benzol: STR., A. 374, 194. Bildung farbiger Lösungen mit  $PBr_3$ , Acetylbromid, Nitrilen und Dimethylsulfat: STR., A. 374, 176. —  $C_{17}H_{13}O_2Br_2 + Br_2$ . Mattgrüner krystalliner Niederschlag (aus  $CS_2$ ). F: ca. 128–130° (Zers.) (STR., A. 374, 171). —  $C_{17}H_{13}O_2Br_2 + 4I$ . Grüner krystalliner Niederschlag (aus  $CS_2$ ). F: 104–106° (Zers.). —

$C_{17}H_{16}O_2Br_2 + HBr$ . Stahlblaue Nadeln (aus  $CS_2$  + Petroläther). Sintert bei  $50-60^\circ$ , schmilzt bei  $90-95^\circ$ . —  $C_{17}H_{16}O_2Br_2 + SO_2$  (?). Blaugrüne, goldgrünlänzende Krystalle. — Sulfat. Grüne, metallisch glänzende Nadeln. — Nitrat. Stahlblaue Nadeln. Schwer löslich. —  $C_{17}H_{16}O_2Br_2 + 3HgBr_2$ . Violette Nadeln.

2. *a,a-Bis-[4-oxy-phenyl]-a-propylen*  $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ .

Diäthyläther  $C_{16}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$  (S. 1028). Gibt in  $CS_2$  mit 1 Mol Brom in der Kälte x-Brom-a,a-bis-[4-äthoxy-phenyl]-a-propylen (BUSIGNIES, C. r. 151, 517).

x-Brom-a,a-bis-[4-äthoxy-phenyl]-a-propylen  $C_{16}H_{21}O_2Br = C_{15}H_{11}Br(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. s. o. — F:  $60^\circ$  (BUSIGNIES, C. r. 151, 517).

#### 4. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{16}O_2$ .

1. *a,δ-Dioxy-a,δ-diphenyl-β-butylen*  $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .

a) *a,δ-Dioxy-a,δ-diphenyl-β-butylen aus dem a,δ-Dioxy-a,δ-diphenyl-β-butin vom Schmelzpunkt  $142^\circ$*   $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Durch Reduktion der höherschmelzenden Form des a,δ-Dioxy-a,δ-diphenyl-β-butins in Alkohol mit 1 Mol Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (SALKIND, ISAKOWITSCH, Ж. 45, 1903; C. 1914 I, 1813); Geschwindigkeit dieser Reaktion: S., NEUSTAB, Ж. 50, 35, 38; C. 1923 III, 1392. — Nadeln (aus Alkohol). F:  $151-151,5^\circ$  (S., N.). Löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther und  $CS_2$ , unlöslich in Wasser (S., I.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (S., Ж. 46, 898; C. 1915 I, 933).

Diacetat  $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus a,δ-Dioxy-a,δ-diphenyl-β-butylen (aus der höherschmelzenden Form des a,δ-Dioxy-a,δ-diphenyl-β-butins durch Reduktion gewonnen) und Essigsäureanhydrid (SALKIND, NEUSTAB, Ж. 50, 42; C. 1923 III, 1392; S., Privatmitt.). Durch Reduktion des Diacetats des höherschmelzenden a,δ-Dioxy-a,δ-diphenyl-β-butins in alkoh. Lösung mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (S., N.; S., Privatmitt.). — Krystalle (aus Äther). F:  $97-97,5^\circ$ .

b) *a,δ-Dioxy-a,δ-diphenyl-β-butylen aus dem a,δ-Dioxy-a,δ-diphenyl-β-butin vom Schmelzpunkt  $103-104^\circ$*   $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Entsteht neben einem öligen Isomeren bei der Reduktion der tieferschmelzenden Form des a,δ-Dioxy-a,δ-diphenyl-β-butins mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (SALKIND, NEUSTAB, Ж. 50, 38; C. 1923 III, 1392). — F:  $151-152^\circ$ .

β,γ-Dibrom-a,δ-dioxy-a,δ-diphenyl-β-butylen, Dibromid der niedriger-schmelzenden Form des a,δ-Dioxy-a,δ-diphenyl-β-butins  $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CBr : CBr \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Durch Einw. von Brom auf die niedrigerschmelzende Form des a,δ-Dioxy-a,δ-diphenyl-β-butins (DUPONT, C. r. 150, 1122; A. ch. [8] 80, 522). — Blättchen. F:  $182^\circ$ .

2. *1-[4,a-Dioxy-benzyl]-hydrinden*  $C_{16}H_{16}O_2 = \begin{array}{c} CH_3-CH_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array}$

1-[a-Oxy-4-methoxy-benzyl]-hydrinden  $C_{17}H_{18}O_2 = \begin{array}{c} CH_3-CH_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$

B. Bei der Reduktion von 3-[a-Oxy-4-methoxy-benzyl]-inden mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (COURETOT, A. ch. [9] 5, 64). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F:  $84^\circ$ . — Geht bei kurzem Kochen mit alkoh. Salzsäure in 1-Anisal-hydrinden über.

3. *9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren*  $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CH_3$  (S. 1029). Die beim Auflösen in konz. Schwefelsäure oder bei Einw. von  $C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CH_3$  entstehende Verbindung ist nicht 9.10-Oxido-9.10-dimethyl-phenanthren-dihydrid (9.10)  $PCl_5$  (ZINCKE, TROPP, A. 363, 249, 251), sondern 10-Oxo-9.9-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren (MEERWEIN, A. 396, 249).

4. *9-Oxy-9-[a-oxy-isopropyl]-fluoren, a,a-Dimethyl-a'-a'-diphenylen-äthylenglykol*  $C_{16}H_{16}O_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > C(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . B. Man läßt  $CH_3 \cdot MgI$  auf

Diphenylenglykolsäureäthylester in Äther unter anfänglicher Kühlung einwirken und erwärmt dann auf dem Wasserbad (MEERWEIN, A. 396, 241). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F:  $101^\circ$ . Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in  $CCl_4$ . — Liefert beim Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure 9-Methyl-9-acetyl-fluoren.

5. Dioxy-Verbindungen  $C_{17}H_{18}O_2$ .

1. *a.e-Bis-[4-oxy-phenyl]- $\beta$ -amylen*  $C_{17}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

*a. $\gamma$ . $\delta$ .e-Tetrachlor-a.e-bis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -amylen*  $C_{17}H_{18}O_2Cl_4 = CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2$ . Diese Konstitution kommt der von STRAUS, ECKER (B. 39, 3004) und STRAUS (A. 374, 70) als  *$\gamma$ . $\gamma$ . $\delta$ .e-Tetrachlor-a.e-bis-[4-methoxy-phenyl]-a-amylen(?)* (Hptw., S. 1029) beschriebenen Verbindung zu (STR., A. 393, 235, 250). — B. Bei der Einw. von Chlor auf  *$\gamma$ .e-Dichlor-a.e-bis-[4-methoxy-phenyl]-a. $\gamma$ .pentadien* in  $CCl_4$  (STR., A. 374, 70). Beim Kochen der  $PCl_5$ -Additionsverbindung des  *$\gamma$ .e-Dichlor-a.e-bis-[4-methoxy-phenyl]-a. $\gamma$ .pentadiens* mit Benzol (STR., A. 374, 70). Durch Einw. von HCl auf  *$\gamma$ . $\delta$ .e-Trichlor-a-oxy-a.e-bis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -amylen* in Benzol in Gegenwart von  $CaCl_2$  (STR., A. 374, 78). — Krystalle (aus  $CS_2$ ). F:  $108^\circ$  (Zers.). — Einw. von Chlor in  $CCl_4$  bei Belichtung mit einer Bogenlampe: STR. Addiert in Chloroform-Lösung im Sonnenlicht kein Brom. Durch Behandlung mit fein verteiltem feuchtem Silberoxyd in Äther entsteht  *$\gamma$ . $\delta$ .e-Trichlor-a-oxy-a.e-bis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -amylen* (STR., A. 374, 77; vgl. STR., A. 393, 252 Anm. 1). Bei kurzer Einw. von Methanol in Benzol bei Zimmertemperatur entstehen die höher- und die tieferschmelzende Form des  *$\gamma$ . $\delta$ .e-Trichlor-a-methoxy-a.e-bis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -amylen* (STR., A. 374, 75; 393, 252 Anm. 1). Bei der Einw. einer methylalkoholischen Natriummethylat-Lösung in Gegenwart von Aluminium-Amalgam entsteht  *$\gamma$ -Chlor-e-methoxy-a.e-bis-[4-methoxy-phenyl]-a. $\gamma$ .pentadien* (STR., A. 374, 72; vgl. STR., A. 393, 251, 252 Anm. 1).

2. *a. $\gamma$ -Dioxy-a. $\gamma$ -diphenyl-a-amylen*  $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C_6H_5$ .

*$\gamma$ -Oxy-a-äthoxy-a. $\gamma$ -diphenyl-a-amylen*  $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C_6H_5$ . B. Entsteht neben anderen Produkten bei der Umsetzung von [a-Äthoxy-benzal]-acetophenon mit  $C_2H_5 \cdot MgBr$  (REYNOLDS, Am. 44, 326). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $60,5^\circ$ . Leicht löslich in Methanol, Chloroform, Äther und Aceton.

3.  *$\delta$ .e-Dioxy- $\delta$ .e-diphenyl-a-amylen*, *a-Allyl-a.a'-diphenyl-äthylenglykol*  $C_{17}H_{18}O_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzoin und Allylmagnesiumbromid in Äther (JAKUBOWITSCH, Z. 44, 1859; C. 1913 I, 1417). — Krystalle (aus  $CCl_4$ ). F:  $89^\circ$ . Schwer löslich in Wasser,  $CS_2$ , Petroläther und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht die Verbindung  $(C_{17}H_{18}O)_x$  (s. unten).

Verbindung  $(C_{17}H_{18}O)_x$ . B. Aus  *$\delta$ .e-Dioxy- $\delta$ .e-diphenyl-a-amylen* beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (J., Z. 44, 1860; C. 1913 I, 1417). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $125^\circ$  bis  $126^\circ$ . Leicht löslich in Äther, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin.

6. Dioxy-Verbindungen  $C_{18}H_{20}O_2$ .

1.  *$\beta$ .e-Dioxy- $\beta$ .e-diphenyl- $\gamma$ -hexylen*  $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ .

a)  *$\beta$ .e-Dioxy- $\beta$ .e-diphenyl- $\gamma$ -hexylen vom Schmelzpunkt  $110^\circ$*   $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Durch Reduktion des  *$\beta$ .e-Dioxy- $\beta$ .e-diphenyl- $\gamma$ -hexins* vom Schmelzpunkt  $125-127^\circ$  mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol oder bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther (SALKIND, KWAPISCHESKI, Z. 47, 700; C. 1916 I, 922). — Krystalle (aus Ligroin). F:  $110^\circ$ . 100 g Äther lösen bei  $10^\circ$  12,2 g. — Beim Kochen mit  $15\%$ iger Schwefelsäure entsteht 2,5-Dimethyl-2,5-diphenyl-2,5-dihydro-furan (Syst. No. 2371).

*$\gamma$ . $\delta$ -Dibrom- $\beta$ .e-dioxy- $\beta$ .e-diphenyl- $\gamma$ -hexylen vom Schmelzpunkt  $99^\circ$*   $C_{18}H_{20}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CBr : CBr \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Durch Einw. von Brom auf  *$\beta$ .e-Dioxy- $\beta$ .e-diphenyl- $\gamma$ -hexin* vom Schmelzpunkt  $125-127^\circ$  (DUPONT, C. r. 150, 1123; A. ch. [8] 30, 523). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $99^\circ$ .

b)  *$\beta$ .e-Dioxy- $\beta$ .e-diphenyl- $\gamma$ -hexylen vom Schmelzpunkt  $97-102^\circ$*   $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Durch Reduktion des  *$\beta$ .e-Dioxy- $\beta$ .e-diphenyl- $\gamma$ -hexins* vom Schmelzpunkt  $163^\circ$  mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium oder von Platinschwarz (SALKIND, KWAPISCHESKI, Z. 47, 699; C. 1916 I, 922). — Krystalle (aus Ligroin). F:  $97-102^\circ$ . 100 g Äther lösen bei  $10^\circ$  8,4 g. — Wird durch siedende  $15\%$ ige Schwefelsäure nicht verändert. Wird durch konz. Schwefelsäure schwach gelb gefärbt. Bei Einw. von Brom in Chloroform entsteht die Verbindung  $C_{18}H_{20}O_2Br$  (s. u.).

Verbindung  $C_{18}H_{20}O_2Br$ . B. Durch Einw. von Brom in Chloroform auf  *$\beta$ .e-Dioxy- $\beta$ .e-diphenyl- $\gamma$ -hexylen* vom Schmelzpunkt  $97-102^\circ$  (SALKIND, KWAPISCHESKI, Z. 47, 699; C. 1916 I, 922). — Krystalle. F:  $161^\circ$ .

$\gamma,\delta$ -Dibrom- $\beta,\varepsilon$ -dioxy- $\beta,\varepsilon$ -diphenyl- $\gamma$ -hexylen vom Schmelzpunkt 124° C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(OH)(CH<sub>3</sub>)·CBr·CBr·C(OH)(CH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. B. In sehr geringer Menge durch Einw. von Brom auf  $\beta,\varepsilon$ -Dioxy- $\beta,\varepsilon$ -diphenyl- $\gamma$ -hexin vom Schmelzpunkt 163° (DUPONT, C. r. 150, 1123; A. ch. [8] 30, 522). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124°.

2. 1,1-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexan C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>C< $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ >C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OH)<sub>2</sub>. B. Entsteht beim Erwärmen von Phenol mit Cyclohexanon und konz. Schwefelsäure auf 50–70° (SCHMIDLIN, LANG, B. 43, 2819). — Alkoholhaltige Tafeln (aus Benzol + Alkohol). F: 186° (korrr.). Wird im Vakuum bei 100° alkoholfrei. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, ziemlich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Lösung.

3.  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\alpha',\alpha'$ -tetramethylen-äthylenglykol, [1-Oxy-cyclopentyl]-diphenyl-carbinol C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{matrix}$  C(OH)·C(OH)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)-methylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (MEERWEIN, A. 396, 231). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 125°. — Liefert beim Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure 1,1-Diphenyl-cyclohexanon-(2).

4. 9.10 - Dioxy - 9.10 - diäthyl - 9.10 - dihydro - anthracen C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>< $\begin{smallmatrix} \text{C(OH)(C}_2\text{H}_5) \\ \text{C(OH)(C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix}$ >C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (S. 1030). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, CCl<sub>4</sub>, heißem Benzol und CS<sub>2</sub>; unlöslich in Natronlauge (CLARKE, CARLETON, Am. Soc. 33, 1969). — Beim Erhitzen mit Eisessig wird Wasser abgespalten. Aus einer essigsauren KI-Lösung wird Jod frei gemacht. Einw. von Acetylchlorid und von verd. Salzsäure s. u. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Verbindung (C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>x</sub>(?) B. Entsteht durch Einw. von Acetylchlorid auf 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-9.10-dihydro-anthracen bei Zimmertemperatur (CL., CA., Am. Soc. 33, 1971). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 135,5–136°. Löslich in Methanol mit blauer Fluorescenz.

Verbindung C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O vom Schmelzpunkt 226°. B. Entsteht neben der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 161° aus 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-9.10-dihydro-anthracen bei kurzer Einw. von heißer 2n-Salzsäure oder bei längerer Einw. von verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur; je länger die Einw. dauert, desto größer ist die Ausbeute an der Verbindung vom Schmelzpunkt 226° (CL., CA., Am. Soc. 33, 1971). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 226°. Schwer löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, löslich in Benzol und Toluol. Die Lösungen zeigen Fluorescenz. — Addiert Brom. Wird durch Chromsäure zu Anthrachinon oxydiert.

Verbindung C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O vom Schmelzpunkt 161°. B. s. o. bei der Verbindung C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O vom Schmelzpunkt 226°. — Hellgelbe Tafeln (aus Benzol + Alkohol). F: 161° (CL., CA., Am. Soc. 33, 1971). Schwer löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Äther und Eisessig, löslich in Benzol und Toluol. — Addiert Brom. Wird durch Chromsäure zu Anthrachinon oxydiert.

Dimethyläther C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>(O·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-9.10-dihydro-anthracen durch Einw. von heißem Methanol in Gegenwart von wenig Salzsäure (CL., CA., Am. Soc. 33, 1971). — Krystalle (aus Methanol). F: 178°. Ist weniger löslich als 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-9.10-dihydro-anthracen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Diäthyläther C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>(O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Analog dem Dimethyläther (CL., CA., Am. Soc. 33, 1971). — Löslich in Alkohol.

5.  $\alpha,\alpha$ -Diäthyl- $\alpha',\alpha'$ -diphenylen-äthylenglykol, 9-Oxy-9-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -äthyl-propyl]-fluoren C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$  C(OH)·C(OH)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Diphenylenglykolsäure-äthylester und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·MgBr in Äther (MEERWEIN, A. 396, 243). — Nadeln (aus Ligroin). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und CCl<sub>4</sub>. — Bei Einw. von kalter konz. Schwefelsäure entsteht 9-Äthyl-9-propionyl-fluoren.

7.  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\alpha',\alpha'$ -pentamethylen-äthylenglykol, [1-Oxy-cyclohexyl]-diphenyl-carbinol C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>C< $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ >C(OH)·C(OH)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-methylester und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·MgBr in Äther (MEERWEIN, A. 396, 239). — Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 130°. — Liefert bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\alpha',\alpha'$ -pentamethylen-äthylenoxyd. Zerfällt beim Sieden



unter gewöhnlichem Druck, beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder beim Schmelzen mit KOH in Cyclohexanon und Benzhydrol; beim Schmelzen mit KOH entsteht daneben noch eine Verbindung  $C_{19}H_{20}O$  (Nadeln aus Tetrachloräthylen; F: 254—256°) (M., A. 419, 170).

### 8. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{24}O_2$ .

1.  $\gamma$ . $\zeta$ -Dioxy- $\alpha$ . $\delta$ -diphenyl- $\delta$ -octylen  $C_{20}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

$\alpha$ . $\beta$ . $\delta$ . $\epsilon$ . $\gamma$ . $\delta$ -Hexabrom- $\gamma$ . $\zeta$ -dioxy- $\alpha$ . $\delta$ -diphenyl- $\delta$ -octylen  $C_{20}H_{16}O_2Br_6 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CBr : CBr \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ . B. Entsteht bei der Einw. von Brom auf  $\beta$ . $\epsilon$ -Dioxy- $\alpha$ . $\zeta$ -dibenzal- $\gamma$ -hexin in Chloroform oder  $CCl_4$  (DUPONT, A. ch. [8] 30, 523). — Krystalle. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. 9.10-Dioxy-1.9.10-trimethyl-7-isopropyl-9.10-dihydro-phenanthren, Dioxy-dimethyl-dihydroreten  $C_{20}H_{24}O_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \\ CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \end{matrix}$  B. Aus Reten-  
chinon und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (HEIDUSCHKA, GRIMM, Ar. 260, 44). — Krystalle. F: 166—167°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe.

### 9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$ .

#### 1. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$ .

1. 1.2-Dioxy-anthracen  $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH \\ CH \end{Bmatrix} C_6H_4(OH)_2$  (S. 1032). Verhalten als Beizenfarbstoff: MÖHLAU, B. 52, 1733.

2. 1.5-Dioxy-anthracen, Rufol  $C_{14}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_3 \begin{Bmatrix} CH \\ CH \end{Bmatrix} C_6H_3 \cdot OH$  (S. 1032). Gibt mit dem p-Dimethylamino-anil des Thionaphthenchinons einen indigoiden Farbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 274299; C. 1914 I, 2086; Frdl. 12, 279).

3. 2.3-Dioxy-anthracen  $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH \\ CH \end{Bmatrix} C_6H_4(OH)_2$  (S. 1033). Verhalten als Beizenfarbstoff: MÖHLAU, B. 52, 1733.

4. 9.10-Dioxy-anthracen, Anthrahydrochinon  $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{Bmatrix} C(OH) \\ C(OH) \end{Bmatrix} C_6H_4$   
ist desmotrop mit 10-Oxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen,  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH(OH) \\ CO \end{Bmatrix} C_6H_4$ , Syst. No. 753.

Dimethyläther  $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O \cdot CH_3)_2$ . B. Man reduziert Anthrachinon mit Zinkstaub und siedender alkoholischer Natronlauge und setzt das erhaltene Natriumsalz des Anthrahydrochinons unter Luftausschluß mit Dimethylsulfat um (K. H. MEYER, A. 379, 70). — Farblose, stark blau fluoreszierende Tafeln (aus Benzol). F: 202°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol und Eisessig, sehr wenig in Alkohol. Die Lösungen fluorescieren intensiv blau. — Beim Belichten einer Lösung in Eisessig entsteht sehr schnell Anthrachinon (H. MEYER, ECKERT, M. 39, 248).

Diäthyläther  $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Entsteht neben ms-Äthyl-oxanthranol, wenn man Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge reduziert und das entstandene Natriumsalz des Anthrahydrochinons mit Diäthylsulfat umsetzt (K. H. MEYER, A. 379, 72). — Farblose, stark blau fluoreszierende Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Sehr leicht löslich in Chloroform und  $CS_2$ , löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzin. — Färbt sich am Licht dunkelgelb.

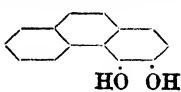
Methyläther-acetat  $C_{17}H_{14}O_3 = C_{14}H_8(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Schütteln der alkal. Lösung des Anthrahydrochinonmonomethyläthers (Syst. No. 753) mit Essigsäureanhydrid (K. H. MEYER, A. 379, 70). — Krystalle (aus Benzol). F: 174°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol. Die Lösungen fluorescieren blau.

Diacetat  $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (S. 1034). B. Durch Kochen von Oxanthranol mit Acetylchlorid in Pyridin (K. H. MEYER, A. 379, 67). Durch Einw. von Aluminium-Pulver auf Anthrachinon in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Eisessig (ECKERT, POLLAK, M. 38, 13).

**1.5-Dichlor-anthrahydrochinon-diacetat**  $C_{15}H_{11}O_4Cl_2 = C_{14}H_9Cl_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Entsteht bei der Einw. von Aluminium-Pulver auf 1.5-Dichlor-anthrachinon in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Eisessig (ECKERT, POLLAK, *M.* 38, 13; vgl. a. BAYER & Co., D. R. P. 201542; *C.* 1908 II, 1218; *Frdl.* 9, 682; vgl. dagegen BARNETT, COOK, MATTHEWS, *B.* 58, 977). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 249°.

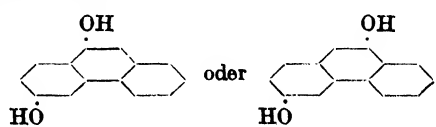
**5. 2.3-Dioxy-phenanthren**  $C_{14}H_{10}O_2 =$   OH.

Dimethyläther  $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 1034). B. Aus 6.7-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) bei der Destillation unter 100—150 mm Druck (PSCHORR, *A.* 391, 39).

**6. 3.4-Dioxy-phenanthren, Morphol**  $C_{14}H_{10}O_2$ , s. nebenstehende Formel (*S.* 1034). B. Man tropft in eine Lösung von 3-Oxy-4-formyl-phenanthren in Pyridin unter Luftausschluß Wasserstoffperoxyd und konz. Kalilauge ein, kocht dann das Reaktionsgemisch kurz auf und säuert es mit Salzsäure an (BARGER, *Soc.* 113, 219). — Krystalle (aus Petroläther). Sublimiert im Hochvakuum bei 130°. — Gibt beim Schütteln mit  $Ag_2O$  in Äther in Gegenwart von wasserfreiem  $Na_2SO_4$  Phenanthrenchinon-(3.4). 

**4-Oxy-3-methoxy-phenanthren, Morpholmonomethyläther, „Methylmorphol“**  $C_{15}H_{12}O_2 = C_{14}H_8(OH) \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 1034). B. Aus Chloro- $\alpha$ -methylmorphimethin (*Syst.* No. 4785) bei mehrstündigem Erhitzen mit Alkohol-Äther auf 100° (PSCHORR, DICKHAUSER, *A.* 373, 80; vgl. a. P., D., *B.* 45, 1573). — F: 62—63°. — Pikrat. Dunkelrote, blauschillernde Nadeln. F: 150° (korrr.).

**3.4-Dimethoxy-phenanthren, Morpholdimethyläther**  $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 1035). B. Aus 3.4-Dioxy-phenanthren und Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge (BARGER, *Soc.* 113, 220). — Krystalle (aus Methanol). F: 45°.

**7. 3.9(oder 3.10)-Dioxy-phenanthren**  $C_{14}H_{10}O_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht in sehr geringer Ausbeute beim Schmelzen von 3 (oder 6)-Brom-9-oxy-phenanthren mit Ätzkali bei 340° (SCHMIDT, LUMPP, *B.* 43, 433). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Löslich in Natronlauge je nach der Konzentration mit rotbrauner bezw. grüner Farbe. — Die Benzoylverbindung kristallisiert aus Alkohol in gelblichweißen Nadeln vom Schmelzpunkt 125°. 

**8. 9.10-Dioxy-phenanthren, Phenanthrenhydrochinon**  $C_{14}H_{10}O_2 =$   $C_6H_4 \cdot C \cdot OH$   
 $C_6H_4 \cdot C \cdot OH$  (*S.* 1035). B. Durch Reduktion von Phenanthrenchinon mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (SCHMIDT, LUMPP, *B.* 43, 790). — Gibt mit konz. wäbr. Ammoniak auf dem Wasserbad Phenanthrazin und Phenanthroxazin (FORESTI, *G.* 52 I, 278; vgl. SCHM., L.). Beim Kochen mit Anilin entsteht 9-Oxy-10-anilino-phenanthren (SCHM., L.). — Verhalten als Beizenfarbstoff: MÖHLAU, *B.* 52, 1733.

**Phenanthrenhydrochinon-mono-o-xylyläther**  $C_{22}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Man belichtet ein Gemisch aus Phenanthrenchinon und o-Xylol unter Luftabschluß 4 Monate mit Sonnenlicht (BENRATH, v. MEYER, *J. pr.* [2] 89, 260; vgl. B., v. M., *B.* 45, 2707). — Hellgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Ligroin. — Bei Einw. von HBr in Eisessig oder von alkoh. Natronlauge entsteht Phenanthrenhydrochinon. Beim Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid bildet sich Phenanthrenhydrochinondibenzoat. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessig entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 203—204° (rote Krystalle; sehr leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Essigsäure und Wasser).

**Phenanthrenhydrochinon-mono-p-xylyläther**  $C_{22}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Man belichtet ein Gemisch aus Phenanthrenchinon und p-Xylol unter Luftabschluß 5 Monate mit Sonnenlicht (BENRATH, v. MEYER, *J. pr.* [2] 89, 263; vgl. B., v. M., *B.* 45, 2707). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 129—130°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

**Phenanthrenhydrochinon-mono-pseudocumyläther**  $C_{23}H_{20}O_2 = C_{14}H_8(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$ . B. Man belichtet ein Gemisch aus Phenanthrenchinon und Pseudocumol unter Luftabschluß 4 Monate mit Sonnenlicht (BENRATH, v. MEYER, *J. pr.* [2] 89, 264; vgl. B.,

v. M., B. 45, 2707). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin und Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig.

**Phenanthrenhydrochinon-diacetat**  $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (S. 1036).

S. 1036, Z. 26 v. u. statt „149) oder“ lies „149). Aus Phenanthrenchinon durch Erwärmen“.

**3-Brom-9.10-dioxy-phenanthren**  $C_{18}H_9O_2Br = C_{14}H_7Br(OH)_2$ . B. Durch Reduktion von 3-Brom-phenanthrenchinon mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (SCHMIDT, LUMPF, B. 43, 793). Man kocht 3-Brom-phenanthrenchinon in Benzol mit Phenylhydrazin bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung (SCHM., L., B. 43, 432). — Weiße Flocken. F: 220°. — Oxydiert sich in Lösungen an der Luft sehr leicht.

**Diacetat**  $C_{18}H_{13}O_4Br = C_{14}H_7Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Fast farblose Nadeln (aus Eisessig) oder rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 177—178° (SCHM., L., B. 43, 432, 793).

**Bis-[10-oxy-phenanthryl-(9)]-sulfid**  $C_{28}H_{18}O_4S = \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot C \text{---} S \text{---} C \cdot C_6H_4 \\ | \qquad \qquad | \\ C_6H_4 \cdot C \cdot OH \quad HO \cdot C \cdot C_6H_4 \end{array}$ . B. Entsteht beim Kochen von 10-Chlor-9-oxy-phenanthren oder von 10.10-Dichlor-9-oxo-9.10-dihydro-phenanthren mit alkoh. K<sub>2</sub>S-Lösung (SCHMIDT, SAUER, B. 44, 3253). — Hellbraunes Krystallmehl (aus Benzol). F: 223—224°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in warmer 1 n-Natronlauge unter teilweiser Zersetzung. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutziggelber Farbe.

## 2. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$ .

1. *a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-β-butin*  $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C : C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .

a) **Höhererschmelzende Form, a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-β-butin vom Schmelzpunkt 142°**  $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C : C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Entsteht neben der niedrigererschmelzenden Form bei der Einw. von 1 Mol Acetylendimagnesiumbromid auf 2 Mol Benzaldehyd (DUPONT, C. r. 150, 1122; A. ch. [8] 30, 507; JOZITSCH, JK. 35, 1274). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138—140° (J.), 142° (D.). Äther löst bei 16° 1,1% (D.). — Wird durch CrO<sub>3</sub> in essigsaurer Lösung zu Dibenzoylacetylen oxydiert (D., C. r. 158, 1350). Bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> bei 0° entstehen Benzoesäure und Oxalsäure (D., C. r. 150, 1524; A. ch. [8] 30, 532). Bei der Reduktion mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium entsteht a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-β-butylen vom Schmelzpunkt 151—151,5° (SALKIND, ISAKOWITSCH, JK. 45, 1903; C. 1914 I, 1813); bei der Reduktion mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in äther. Lösung oder in Gegenwart von kolloidalem Palladium in alkoh. Lösung erhält man die höhererschmelzende Form des a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-butans (DUPONT, A. ch. [8] 30, 528; S., I., JK. 45, 1896, 1902; C. 1914 I, 1813). Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz: S., I.; in Gegenwart von kolloidalem Palladium: S., I.; S., NEUSTAB, JK. 50, 34; C. 1923 III, 1392. Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in Äther entsteht a.δ-Diphenyl-butan (D., C. r. 156, 1624). Bei der Einw. von Brom entsteht ein Produkt, aus dem sich geringe Mengen einer krystallisierenden Verbindung vom Schmelzpunkt 172° abscheiden lassen (D., C. r. 150, 1122; A. ch. [8] 30, 522). — Die Lösung in Aceton wird durch konz. Schwefelsäure gefärbt (S., JK. 46, 898).

**Diacetat**  $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C : C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . F: 88,5° (DUPONT, C. r. 150, 1122; A. ch. [8] 30, 508). 100 cm<sup>3</sup> Alkohol lösen 1,2 g (SALKIND, NEUSTAB, JK. 50, 39; C. 1923 III, 1392). — Gibt bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> bei 0° Acetylmandelsäure (DUPONT, C. r. 150, 1525; A. ch. [8] 30, 534). Bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit 4 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium entsteht a.δ-Diphenyl-butan; bei ungenügender Wasserstoffmenge entstehen auch die Diacetate des a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-β-butylen und des a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-butans (S., N.).

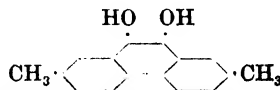
b) **Niedrigererschmelzende Form, a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-β-butin vom Schmelzpunkt 103—104°**  $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C : C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. s. o. bei der höhererschmelzenden Form. — Krystalle (aus Alkohol). F: 103—104°; Äther löst bei 16° 16,3% (DUPONT, C. r. 150, 1122; A. ch. [8] 30, 507). — Wird durch CrO<sub>3</sub> in essigsaurer Lösung zu Dibenzoylacetylen oxydiert (D., C. r. 158, 1350). Bei der Reduktion mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol entsteht a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-β-butylen vom Schmelzpunkt 151—152° neben einem öligen Isomeren; Geschwindigkeit dieser Reduktion: SALKIND, NEUSTAB, JK. 50, 37; C. 1923 III, 1392. Bei der Reduktion mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther entsteht die niedrigererschmelzende Form des a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-butans (DUPONT, A. ch. [8] 30, 529). Bei der Einw. von Brom entsteht β,γ-Dibrom-a.δ-dioxy-a.δ-diphenyl-β-butylen vom Schmelzpunkt 182° (D., C. r. 150, 1122; A. ch. [8] 30, 522).

**Diacetat**  $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C : C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . F: 56—58° (DUPONT, *C. r.* 150, 1122; *A. ch.* [8] 30, 508). — Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  bei 0° entsteht Acetylmandelsäure (D., *C. r.* 150, 1525; *A. ch.* [8] 30, 534).

2. **3-[2.α-Dioxy-benzyl]-inden**  $C_{16}H_{14}O_2 = \overset{CH=CH}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}}{\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}}}$ . B. Aus 2 Mol Indenylmagnesiumbromid und 1 Mol Salicylaldehyd in Äther (COUROT, *A. ch.* [9] 4, 108). — Krystallkörner (aus Benzol). F: 128°. Färbt sich bald gelb. — Verharzt bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther bei 0° oder von Ameisensäure. Addiert Brom.

3. **3-[4.α-Dioxy-benzyl]-inden**  $C_{16}H_{14}O_2 = \overset{CH=CH}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}}{\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}}}$   
**3-[α-Oxy-4-methoxy-benzyl]-inden**, **3-[α-Oxy-anisyl]-inden**  $C_{17}H_{16}O_2 = \overset{CH=CH}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3}{\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3}}$ . B. Aus Anisaldehyd und Indenylmagnesiumbromid in Äther (COUROT, *A. ch.* [9] 4, 105). — Prismen (aus Äther). F: 124°. — Färbt sich allmählich unter Wasserabspaltung gelb. B. Man kochen mit wenig konz. Salzsäure in Methanol oder Alkohol, beim Erwärmen mit Ameisensäure auf Temperaturen oberhalb 70° oder bei Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht 3-Anisal-inden (C., *A. ch.* [9] 4, 106, 201, 206). Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther entsteht 1-[α-Oxy-4-methoxy-benzyl]-hydrinden (C., *A. ch.* [9] 5, 64). Addiert 1 Mol Brom (C., *A. ch.* [9] 4, 106). Bei Einw. von Anisaldehyd in alkoh. Kalilauge erhält man 1-[α-Oxy-anisyl]-3-anisal-inden und 3-Anisal-inden (C., *A. ch.* [9] 4, 200).

4. **9.10-Dioxy-2.7-dimethyl-phenanthren**  $C_{16}H_{14}O_2$ ,  
 s. nebenstehende Formel. B. Man reduziert 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinon durch Behandeln mit Zinkstaub und salzsäurehaltigem Eisessig oder durch Erhitzen mit schwefliger Säure im Rohr auf 100° (LIEBERMANN, *B.* 45, 1191). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig mit schwefliger Säure gefällt). F: ca. 175—180°. Die Lösung in Eisessig färbt sich an der Luft blau.



**Diacetat**  $C_{20}H_{18}O_4 = C_{16}H_{14}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Man kocht 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinon mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* 44, 1454). — Blätter (aus Alkohol). F: 202°. Mit grüner Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

### 3. Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_2$ .

1. **α.ε-Bis-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien**  $C_{17}H_{16}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**γ.ε-Dichlor-α.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-pentadien**, „Ketochlorid des Dianisalacetons“  $C_{19}H_{18}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (vgl. S. 1033). Ist die von STRAUS, ECKER (*B.* 39, 3003), STRAUS (*A.* 374, 60) und STAUDINGER (*B.* 42, 3974) als **γ.γ-Dichlor-α.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-α.δ-pentadien** beschriebene Verbindung (STR., *A.* 393, 238, 239). — *Darst.*: STRAUS, *A.* 374, 60. — Blättchen (aus  $CS_2$  + Petroläther). F: 91—92°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Ist sehr empfindlich gegen Licht und Feuchtigkeit. Einw. von Wasser: STR., *A.* 374, 64. Bei Einw. einer Lösung von Chlor in  $CCl_4$  entsteht **α.γ.δ.ε-Tetrachlor-α.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-β-amylen** (STR., *A.* 374, 70; vgl. STR. 393, 250). Einw. von überschüssiger Schwefelsäure: STR., *A.* 374, 67. Wenn man die Lösung in Benzol mit Methanol versetzt und dann sofort mit Eiswasser mischt, so entsteht **γ-Chlor-ε-methoxy-α.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-pentadien** (STR., *A.* 374, 71; vgl. STR., *A.* 393, 251, 252 Anm. 1). Beim Kochen mit Methanol entsteht Dianisalaceton (STR., *A.* 374, 64). Entstehung farbiger Verbindungen bei Einwirkung von Salzsäure, Salpetersäure, Thionylchlorid, Phosphorylchlorid, Eisessig, Acetylchlorid, Phosgen und verschiedenen Nitrilen: STR., *A.* 374, 66, 68, 69. —  $C_{19}H_{18}O_2Cl_2 + HCl$ . Grüne, rötlich glänzende Krystalle. Sintert bei 70—75°; schmilzt bei 100° (Gasentwicklung). Schwer löslich in Äther, löslich in Benzol, leicht löslich in  $CS_2$ . Unbeständig (STR., *A.* 374, 67). —  $3C_{19}H_{18}O_2Cl_2 + 2SO_2$ . Grüner, krystalliner Niederschlag. Löslich in  $CS_2$  und Benzol. Ziemlich beständig (STR., *A.* 374, 68). —  $C_{19}H_{18}O_2Cl_2 + SOCl_2$ . Grüner Niederschlag (aus  $CS_2$  + Petroläther) (STR., *A.* 374, 65). —  $C_{19}H_{18}O_2Cl_2 + PCl_5$ . Grünes Krystallpulver. Beim Kochen mit Benzol entsteht **α.γ.δ.ε-Tetrachlor-α.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-β-amylen** (STR., *A.* 374, 64, 70). —  $C_{19}H_{18}O_2Cl_2 + 4HgCl_2$ . Grünglänzende, violette Krystalle (aus Äther) (STR., *A.* 374, 65).

2. **Hondurool**  $C_{17}H_{16}O_2 = C_{17}H_{14}(OH)_2$ , s. bei Hondurasbalsam, Syst. No. 4745.

4. Dioxy-Verbindungen  $C_{18}H_{18}O_2$ .

1.  $\beta$ , $\epsilon$ -Dioxy- $\beta$ , $\epsilon$ -diphenyl- $\gamma$ -hexin  $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C \equiv C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form entstehen nebeneinander bei der Einw. von 1 Mol Acetylendimagnesiumbromid auf 2 Mol Acetophenon (DUPONT, *C. r.* 150, 1122; *A. ch.* [8] 30, 509; vgl. a. JOZIRSCH, *Ж.* 38, 658). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°; Äther löst bei 16° 1% (D.). — Bei der Oxydation der höherschmelzenden wie auch der niedrigerschmelzenden Form mit  $KMnO_4$  entsteht  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure, neben Acetophenon und Oxalsäure (D., *C. r.* 150, 1524; *A. ch.* [8] 30, 532). Bei der Reduktion mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol oder von Platinschwarz in Äther entsteht  $\beta$ , $\epsilon$ -Dioxy- $\beta$ , $\epsilon$ -diphenyl- $\gamma$ -hexylen vom Schmelzpunkt 97—102°; bei Reduktion mit 2 Mol Wasserstoff entsteht  $\beta$ , $\epsilon$ -Dioxy- $\beta$ , $\epsilon$ -diphenyl-hexan vom Schmelzpunkt 142° (SALKIND, KWAPISCHESKI, *Ж.* 47, 702; *C.* 1916 I, 922). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz schneller reduziert als die niedrigerschmelzende Form (S., Kw.). Bei der vollständigen Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in Äther entsteht quantitativ  $\beta$ , $\epsilon$ -Diphenyl-hexan (D., *C. r.* 156, 1625). Bei Einw. von Brom entsteht eine geringe Menge  $\gamma$ , $\delta$ -Dibrom- $\beta$ , $\epsilon$ -dioxy- $\beta$ , $\epsilon$ -diphenyl- $\gamma$ -hexylen vom Schmelzpunkt 124° (D., *C. r.* 150, 1123; *A. ch.* [8] 30, 522). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung (D., *C. r.* 158, 716). Bei Zusatz von konz. Schwefelsäure färbt sich die Lösung in Chloroform grünviolett, die Lösung in Aceton wird rot und zeigt grüne Fluoreszenz (S., *Ж.* 46, 898; *C.* 1915 I, 933).

b) Niedrigerschmelzende Form. B. S. o. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle (aus Toluol). F: 125—127° (DUPONT, *C. r.* 150, 1122; *A. ch.* [8] 30, 509). Äther löst bei 16° 11,6% (D.). — Verhält sich bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  wie die höherschmelzende Form. Bei der Reduktion mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol oder von Platinschwarz in Äther entsteht  $\beta$ , $\epsilon$ -Dioxy- $\beta$ , $\epsilon$ -diphenyl- $\gamma$ -hexylen vom Schmelzpunkt 110°; bei Reduktion mit 2 Mol Wasserstoff entsteht  $\beta$ , $\epsilon$ -Dioxy- $\beta$ , $\epsilon$ -diphenyl-hexan vom Schmelzpunkt 154° (SALKIND, KWAPISCHESKI, *Ж.* 47, 688; *C.* 1916 I, 922). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium viel schneller reduziert als die höherschmelzende Form (S., Kw.). Bei Einw. von Brom entsteht  $\gamma$ , $\delta$ -Dibrom- $\beta$ , $\epsilon$ -dioxy- $\beta$ , $\epsilon$ -diphenyl- $\gamma$ -hexylen vom Schmelzpunkt 99° (D., *C. r.* 150, 1123; *A. ch.* [8] 30, 523).

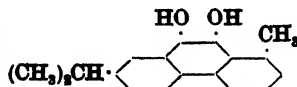
2.  $\alpha$ , $\delta$ -Dioxy- $\alpha$ , $\delta$ -di-*p*-tolyl- $\beta$ -butin  $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C \equiv C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form entstehen nebeneinander bei der Einw. von 1 Mol Acetylendimagnesiumbromid auf 2 Mol *p*-Tolylaldehyd (DUPONT, *C. r.* 158, 714). — Monokline hemiedrische Prismen (aus Alkohol). F: 173°. Unlöslich in kaltem Äther. — Gibt im Gemisch mit der niedrigerschmelzenden Form bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in essigsaurer Lösung Di-*p*-tolyl-acetylen (D., *C. r.* 158, 1351). Die höherschmelzende Form liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol  $\alpha$ , $\delta$ -Dioxy- $\alpha$ , $\delta$ -di-*p*-tolyl-butan vom Schmelzpunkt 133—134°. Bildet mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin  $\alpha$ , $\delta$ -Dibenzoyl-oxy- $\alpha$ , $\delta$ -di-*p*-tolyl- $\beta$ -butin vom Schmelzpunkt 125°.

b) Niedrigerschmelzende Form. B. S. o. bei der höherschmelzenden Form. — Triklone Prismen (aus Äther). F: 127° (DUPONT, *C. r.* 158, 715). Löslich in kaltem Äther. — Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol entsteht  $\alpha$ , $\delta$ -Dioxy- $\alpha$ , $\delta$ -di-*p*-tolyl-butan vom Schmelzpunkt 103—104°. Bildet mit Benzoylchlorid und Pyridin kein kristallinisches Derivat.

3.  $\gamma$ , $\delta$ -Dioxy- $\delta$ -methyl- $\alpha$ , $\gamma$ -diphenyl- $\alpha$ -pentin  $C_{18}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$ . B. Durch Einw. von Phenylacetylenylmagnesiumbromid auf Dimethylbenzoylcarbinol (FAWORSKI, WENTZ, *Ж.* 47, 134; *C.* 1916 I, 745). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 93—93,5°. — Beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure entsteht 3-Oxy-2,2-dimethyl-3,5-diphenyl-2,3-dihydro-furan.

4. 9,10-Dioxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren, Dioxyreten, Retenhydrochiton  $C_{18}H_{18}O_2$ , s. nebenstehende Formel (S. 1039).



S. 1039, Z. 20 v. o. statt „Bd. I“ lies „Bd. V“.

5. 9,10-Bis-[ $\alpha$ -oxy-äthyl]-phenanthren  $C_{18}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot OH \end{matrix}$ . B. Bei der Reduktion von 9,10-Diacetyl-phenanthren mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad (WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] 84, 391). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 165—166°.

**5. 1,2-Dioxy-2,4-diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octan**  $H_2C-C(OH) \cdot C(C_6H_5) \cdot OH$   
 $C_{30}H_{22}O_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 1-[ $\alpha$ -Phen-  $H_2C$  |  $CH_2$   
acyl-benzyl]-cyclopentanon-(2) in Alkohol oder in feuchtem Äther  $H_2C-CH-CH \cdot C_6H_5$   
mit Natriumamalgam unter Einleiten von  $CO_2$  (GEORGI, *J. pr.* [2] 86, 233). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142—143°. Leicht löslich in Alkohol, Äther,  
Benzol und Chloroform. — Liefert mit Brom in Chloroform ein unbeständiges Bromderivat.  
Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor entstehen  
Produkte der annähernden Zusammensetzung  $C_{20}H_{20}O$ . Die orangefarbene Lösung in  
konz. Schwefelsäure wird nach einiger Zeit rot. Gibt auch mit überschüssigem Benzoyl-  
chlorid oder m-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin nur den entsprechenden Monoester. Liefert  
beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylisocyanat auf dem Wasserbad ein Mono-  
phenylurethan vom Schmelzpunkt 140—141° (farblose Krystalle) und geringe Mengen  
einer hellgelben Verbindung vom Schmelzpunkt 120—122°.

## 10. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_2$ .

**1-[4. $\alpha$ -Dioxy-benzyl]-naphthalin, [4-Oxy-phenyl]- $\alpha$ -naphthyl-carbinol**  
 $C_{17}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_7$ .

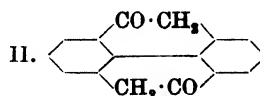
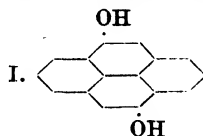
**1-[ $\alpha$ -Oxy-anisyl]-naphthalin, [4-Methoxy-phenyl]- $\alpha$ -naphthyl-carbinol**  $C_{18}H_{16}O_2 =$   
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid und Anisaldehyd in  
Äther (SHURAKOWSKI, *Ж.* 41, 1692; *C.* 1910 I, 1144). — Nadeln (aus Ligroin). F: 87°. Leicht  
löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

## 11. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$ .

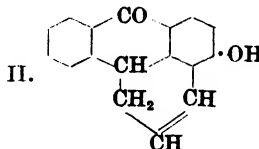
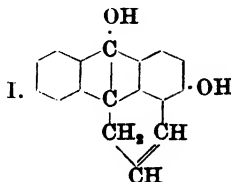
### 1. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_2$ .

**1.  $\alpha,\delta$ -Bis-[4-oxy-phenyl]- $\alpha,\gamma$ -butadiin**  $C_{16}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .  
 $\alpha,\delta$ -Bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha,\gamma$ -butadiin, Bis-[4-methoxy-phenyl]-diacetylen  
 $C_{18}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Kupfer-Verbindung des  
p-Methoxy-phenylacetylen in konzentriertem alkoholischem Ammoniak beim Schütteln  
mit Sauerstoff (MANCHOT, *A.* 387, 289). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

**2. Dioxy-pyren**  $C_{16}H_{10}O_2$   
(Formel I) ist desmotrop mit Di-  
oxo-tetrahydro-pyren (Formel II),  
Syst. No. 682.



**2. Verbindung**  $C_{17}H_{12}O_2$   
(Formel I) ist desmotrop mit  
der Verbindung (Formel II),  
Syst. No. 755.



### 3. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{18}O_2$ .

**1. 2,4-Dioxy-triphenylmethan**  $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**2,4-Dimethoxy-triphenylmethan**  $C_{20}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Man  
reduziert 2,4-Dimethoxy-triphenylcarbinol durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig (KAUFF-  
MANN, PANNWITZ, *B.* 49, 1211) oder durch Kochen mit Ameisensäure (K., P., *B.* 45, 772).  
Aus 2,4-Dimethoxy-triphenyleisessig beim Erhitzen auf 245° (FRIES, KOHLHAAS, *A.* 369,  
387). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124° (K., P.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol  
und  $CS_2$ , schwer in kaltem Eisessig, sehr wenig in Alkohol, Äther und Ligroin; löslich in konz.  
Schwefelsäure mit gelber Farbe (K., P.). — Bei Einw. von  $PCl_5$  auf eine Lösung in Chloroform  
entsteht 5-Chlor-2,4-dimethoxy-triphenylmethan (K., P., *B.* 45, 776).

**5-Chlor-2,4-dimethoxy-triphenylmethan**  $C_{21}H_{19}O_2Cl = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4Cl(O \cdot CH_3)_2$ . B. Man kocht 5-Chlor-2,4-dimethoxy-triphenylcarbinol mit alkoh. Salzsäure oder mit Ameisensäure oder man behandelt 2,4-Dimethoxy-triphenylmethan in Chloroform mit  $PCl_5$  (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 776). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 159°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**5-Brom-2,4-dimethoxy-triphenylmethan**  $C_{21}H_{19}O_2Br = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4Br(O \cdot CH_3)_2$ . B. Man kocht 5-Brom-2,4-dimethoxy-triphenylcarbinol mit alkoh. Salzsäure oder mit Ameisensäure (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 775). — Blättchen (aus Alkohol). F: 176°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

**2. 2,4'-Dioxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$ .

**2,4'-Dimethoxy-triphenylmethan**  $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . B. Man kocht 2,4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit Zinkstaub und Eisessig, mit alkoh. Salzsäure oder mit Ameisensäure (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 772). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**3. 3,4-Dioxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**3,4-Dimethoxy-triphenylmethan**  $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 1042). B. Aus 3,4-Dimethoxy-triphenylcarbinol durch Kochen mit Ameisensäure oder mit alkoh. Salzsäure (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 773).

**4. 4,4'-Dioxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$  (S. 1042). Ultraviolett Absorptionsspektrum in Alkohol: R. MEYER, FISCHER, B. 46, 76.

**4,4'-Dimethoxy-triphenylmethan**  $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$  (S. 1042). B. Aus 4,4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol beim Kochen mit Ameisensäure oder alkoh. Salzsäure (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 771). Beim Erwärmen von 4,4'-Dimethoxy-triphenylacetaldehyd mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (ORCHOW, Bl. [4] 25, 118). Bei der Reduktion von 4,4'-Dimethoxy-triphenyllessigsäurenitril mit Natrium und Alkohol (VORLÄNDER, B. 44, 2471).

**5. 2,α-Dioxy-triphenylmethan, 2-Oxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (S. 1043). B. Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Salicylsäurephenylester oder auf Salicylsäureresorcylester (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 774). — Wird durch Behandeln mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (BAEYER, A. 354, 169) sowie durch Kochen mit alkoh. Salzsäure oder mit Ameisensäure (K., P.) zu 2-Oxy-triphenylmethan reduziert.

**α-Oxy-2-methoxy-triphenylmethan, 2-Methoxy-triphenylcarbinol**  $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 1043). B. Durch Einw. von Dimethylsulfat auf 2-Oxy-triphenylcarbinol in warmer 5%iger Natronlauge (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 769). Durch Einw. von 2-Methoxy-phenylmagnesiumjodid auf Benzophenon (K., P.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128°. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig (BAEYER, A. 354, 169) oder beim Kochen mit alkoh. Salzsäure, alkoh. Schwefelsäure oder mit Ameisensäure (K., P.) 2-Methoxy-triphenylmethan.

**3,5-Dibrom-2,α-dioxy-triphenylmethan, 3,5-Dibrom-2-oxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{14}O_2Br_2 = (C_6H_3Br_2)_2C(OH) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ . B. Aus 3,5-Dibrom-salicylsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KAUFFMANN, EGNER, B. 46, 3786). — Krystalle (aus Ligroin). F: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in  $CCl_4$  und Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe; löslich in verd. Natronlauge. — Gibt beim Erhitzen auf 190—200° 2,4-Dibrom-9-phenyl-xanthen.

**3,5-Dibrom-2-methoxy-triphenylcarbinol**  $C_{20}H_{16}O_2Br_2 = (C_6H_3Br_2)_2C(OH) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 3,5-Dibrom-2-oxy-triphenylcarbinol und Dimethylsulfat in alk. Lösung (KAUFFMANN, EGNER, B. 46, 3787). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. Löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

**6. 3,α-Dioxy-triphenylmethan, 3-Oxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**α-Oxy-3-methoxy-triphenylmethan, 3-Methoxy-triphenylcarbinol**  $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 1044). Leicht löslich außer in Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure, alkoh. Salzsäure und Ameisensäure mit orangegelber Farbe auf (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 770). — Wird durch Ameisensäure langsam zu 3-Methoxy-triphenylmethan reduziert.



7. **4.a - Dioxy - triphenylmethan, 4 - Oxy - triphenylcarbinol**  $C_{18}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$  bzw.  $(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$  (S. 1044). Zur Konstitution vgl. GOMBERG, *Am. Soc.* **35**, 1035. — B. Beim Kochen von 4-Methoxy-triphenylcarbinol mit  $AlCl_3$  in Benzol (GOMBERG, *Am. Soc.* **35**, 209). — Darst. Man schüttelt 3—4 Mol geschmolzenes Phenol mit 1 Mol Benzophenonchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß bei 20—25°. Nach 10 Stdn. wird das überschüssige Phenol durch Wasserdampf entfernt, der Rückstand mit 5%igem Alkali verrührt und mit Äther ausgeschüttelt, um Benzophenon zu entfernen. Man leitet  $CO_2$  ein oder versetzt mit  $NH_4Cl$ , behandelt das ausgeschiedene Produkt mit wenig Alkohol (6 cm<sup>3</sup> Alkohol pro 1 g Substanz), filtriert, versetzt das Filtrat mit Wasser und wenig Ammoniak und kristallisiert das ausgeschiedene Produkt aus Benzol um (GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* **37**, 2578).

a) Höhererschmelzende, benzoide Form  $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Farblose Nadeln oder Tafeln (aus verdünntem, wenig  $NH_3$  enthaltendem Alkohol) (G., *Am. Soc.* **35**, 1037). Färbt sich bei ca. 110—120° gelb; F: 157—159°; gelegentlich wurde der Schmelzpunkt 162° bis 163° gefunden. 150 cm<sup>3</sup> Benzol lösen bei Zimmertemperatur ca. 1 g. — Eine Umwandlung in die niedrigerschmelzende gelbe Form findet statt bei Einw. von Sonnenlicht auf die feste Substanz oder ihre Lösung in Benzol oder beim Umkrystallisieren aus eisessighaltigem Benzol. Beim Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol entsteht ein Gemisch beider Formen. Verliert beim Erhitzen auf 90—130° viel langsamer Wasser als die gelbe Form; der Wasserabspaltung geht eine Umlagerung in die gelbe Form voran. Beim Behandeln mit Chlor in  $CCl_4$  und nachfolgenden Kochen mit Eisessig entsteht 3.5-Dichlor-fuchson (G., VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1603). Bei Einw. von HCl auf die farblose oder gelbe Form erhält man ein rotes Chlorid, das identisch mit dem auf gleiche Weise aus Fuchson entstehenden Chlorid ist (G.). Leitet man HCl in ein Gemisch aus 4-Oxy-triphenylcarbinol und Phenol bei 50° oder in ihre Lösung in Essigsäure ein, so entsteht 4.4'-Dioxy-tetraphenylmethan (G., J., *Am. Soc.* **37**, 2582).

b) Niedrigerschmelzende, chinoide Form  $(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ . Gelbe Kristalle (aus 40—50%iger Essigsäure) (G., *Am. Soc.* **35**, 1037). F: 139—140°; der Schmelzpunkt liegt, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, manchmal einige Grade höher oder tiefer. 150 cm<sup>3</sup> Benzol lösen bei Zimmertemperatur ca. 1 g. — Bei mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol wandelt sich die gelbe Form zum Teil in die farblose Form um. Quantitative Umwandlung in die farblose Form findet statt beim Umkrystallisieren aus  $NH_3$ -haltigem Alkohol, aus pyridinhaltigem Benzol oder beim Versetzen der Lösung in Alkali mit  $NH_4Cl$ . Verliert beim Erhitzen auf 60—130° viel leichter Wasser als die farblose Form. Verhält sich gegen HCl wie die farblose Form.

**$\alpha$ -Oxy-4-methoxy-triphenylmethan, 4-Methoxy-triphenylcarbinol**  $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 1044). B. Aus Benzophenon und 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid in Äther (KOVACHE, *A. ch.* [9] **10**, 200). Aus 4-Methoxy-benzophenon und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Äther (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* **45**, 771). — Existiert in 2 Modifikationen. F: 84° (Ko.; KAU., P.) und F: 61° (Ko.; vgl. a. BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3027). Löslich in Ameisensäure und in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (Ko.). — Wird durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure quantitativ zu 4-Methoxy-triphenylmethan reduziert (Ko.; KAU., P.).

**Bis-[4-methoxy-triphenylmethyl]-äther**  $C_{40}H_{34}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Auf eine Lösung von 4-Methoxy-triphenylcarbinol in Benzol läßt man Chlorwasserstoff bei Gegenwart von  $CaCl_2$  einwirken und setzt das entstandene 4-Methoxy-triphenylchlormethan mit Quecksilberoxyd um (GOMBERG, *Am. Soc.* **35**, 208). — Kristalle (aus Benzol). F: 212°. Bildet leicht übersättigte Lösungen. 25 cm<sup>3</sup> kaltes Benzol lösen 1 g; leichter löslich in heißem Benzol, sehr schwer in Äther und Petroläther. — Wird durch Wasser oder verd. Alkalien nur wenig angegriffen. Bei längerem Kochen der Lösung in Benzol mit 5%iger Schwefelsäure entsteht 4-Methoxy-triphenylcarbinol.

**$\alpha$ -Oxy-4-acetoxy-triphenylmethan, 4-Acetoxy-triphenylcarbinol**  $C_{21}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 1045). B. Zur Bildung aus 4-Oxy-triphenylcarbinol durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat vgl. GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* **37**, 2589. — Wird durch Einw. von HCl in Benzol bei Gegenwart von  $CaCl_2$  (G., *Am. Soc.* **35**, 209) oder besser durch Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid (G., J.) in 4-Acetoxy-triphenylchlormethan übergeführt.

**Bis-[4-acetoxy-triphenylmethyl]-äther**  $C_{42}H_{34}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei Einw. von Quecksilberoxyd auf 4-Acetoxy-triphenylchlormethan in Benzol bei Zimmertemperatur (GOMBERG, *Am. Soc.* **35**, 209). — Nadeln (aus Äther + Benzol). F: 123—124° (Zers.).

**4-[Carbäthoxy-oxy]-triphenylcarbinol**  $C_{22}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ .  
B. Aus 4-Oxy-triphenylcarbinol und Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge unter Eiskühlung (GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* 37, 2585). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 119°. Leicht löslich in Benzol und Äther.

**Bis-[4-(carbäthoxy-oxy)-triphenylmethyl]-äther**  $C_{44}H_{38}O_8 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei längerem Schütteln von 4-[Carbäthoxy-oxy]-triphenylchlormethan mit Quecksilberoxyd in Benzol bei Zimmertemperatur (GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* 37, 2590). — Krystalle (aus Benzol und Äther). F: 219°.

**Bis-[4-acetoxy-triphenylmethyl]-peroxyd**  $C_{22}H_{20}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Auf eine Lösung von 4-Acetoxy-triphenylchlormethan in Benzol läßt man Luftsauerstoff in Gegenwart von fein verteiltem Silber einwirken (GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* 37, 2589). — Krystalle (aus Benzol und Äther). F: 172°.

**Bis-[4-(carbäthoxy-oxy)-triphenylmethyl]-peroxyd**  $C_{44}H_{38}O_8 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Luft in eine siedende Lösung von 4-[Carbäthoxy-oxy]-triphenylchlormethan in Benzol in Gegenwart von fein verteiltem Silber (GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* 37, 2586). — Krystalle (aus Benzol). F: 171°. Schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther.

**Perchlorat des 4-Methoxy-triphenylcarbinols**  $C_{20}H_{17}O_5Cl = C_{20}H_{17}O(ClO_4)$  (S. 1045)  
Orangefarbene Krystalle (PREIFFER, A. 412, 334).

### 3 - Chlor - 4.α - dioxy - triphenylmethan, 3 - Chlor - 4 - oxy - triphenylcarbinol

$C_{19}H_{15}O_2Cl = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$  bzw.  $(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \end{array}$ . B. Auf eine Lösung von Benzophenonchlorid in  $CS_2$  läßt man in Gegenwart von etwas mehr als 1 Mol  $AlCl_3$  etwas mehr als 1 Mol o-Chlor-phenol unter Kühlung einwirken (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* 38, 1602). — Benzoides Form. Farblose Krystalle (aus Alkohol) mit  $\frac{1}{2}$  Mol Alkohol; F: 70—72° (unter Abgabe von Alkohol). Alkoholfreies Krystallpulver (aus Benzol, Äther oder Petroläther); F: 126°. — Chinoide Form. Orangefarbene Krystalle (aus 60%iger Essigsäure). F: 118°. — Beide Formen gehen beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in 3-Chlor-fuchson über. Geschwindigkeit der Wasserabspaltung beider Formen bei 80°: G., v. St. Beim Chlorieren entsteht 3.5-Dichlor-4-oxy-triphenylcarbinol.

### 3.5-Dichlor-4.α-dioxy-triphenylmethan, 3.5-Dichlor-4-oxy-triphenylcarbinol

$C_{19}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot OH$  bzw.  $(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$ . B. Durch Chlorieren von 3-Chlor-4-oxy-triphenylcarbinol (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* 38, 1602). Durch Erwärmen von 3.5-Dichlor-fuchson mit wäbrig-alkoholischem Alkali (G., v. St.). — Benzoides Form. Farblose Krystalle (aus Benzol oder  $CCl_4$ ) mit Krystall-Lösungsmittel. F: ca. 134°. — Chinoide Form. Rote Krystalle. F: ca. 134°.

### 3 - Brom - 4.α - dioxy - triphenylmethan, 3 - Brom - 4 - oxy - triphenylcarbinol

$C_{19}H_{15}O_2Br = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3Br \cdot OH$  bzw.  $(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \end{array}$ . B. Auf 1 Mol Benzophenonchlorid in  $CS_2$  läßt man 1,2 Mol o-Brom-phenol in Gegenwart von 1,2 Mol  $AlCl_3$  einwirken (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* 38, 1597). — Benzoides Form. Farblose Krystalle (aus Äther und Petroläther). F: 109°. — Chinoide Form. Orangefarbene Krystalle (aus 60%iger Essigsäure). F: 104,5—105°. — Beide Formen gehen beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in 3-Brom-fuchson über. Geschwindigkeit der Wasserabspaltung beider Formen bei 75°: G., v. St. Beim Bromieren entsteht 3.5-Dibrom-4-oxy-triphenylcarbinol.

### 3.5-Dibrom-4.α-dioxy-triphenylmethan, 3.5-Dibrom-4-oxy-triphenylcarbinol

$C_{19}H_{14}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3Br_2 \cdot OH$  bzw.  $(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \end{array}$  (S. 1045). B. Durch Bromieren von 3-Brom-4-oxy-triphenylcarbinol (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* 38, 1598). Durch Erwärmen von 3.5-Dibrom-fuchson mit wäbrig-alkoholischer Alkalilauge (G., v. St.). — Benzoides Form. Farblose Krystalle (aus Äther oder Petroläther). F: 138°. Färbt sich bei 90° rot und hat sich wahrscheinlich schon vor Erreichung des Schmelzpunktes in die chinoide Form umgewandelt. Aus Benzol erhält man Krystalle mit  $\frac{1}{2}$  Mol Krystall-Benzol, das bei ca. 70° entweicht. — Chinoide Form. Rote Krystalle (aus 60%iger Essig-

säure). F: 134—136°. — Geschwindigkeit der Wasserabspaltung beider Formen zwischen 90° und 100°: G., v. St.

**3-Nitro-4- $\alpha$ -dioxy-triphenylmethan, 3-Nitro-4-oxy-triphenylcarbinol, Diphenyl-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-carbinol**  $C_{20}H_{15}O_4N = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot OH$ . B. Man läßt 1,1 Mol o-Nitro-phenol auf 1 Mol Benzophenonchlorid in Gegenwart von 1 Mol  $AlCl_3$  einwirken und erwärmt dann auf 60° (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1604). — Fast farblose Krystalle (aus 60%iger Essigsäure). F: 97—98°. — Natriumsalz. Rot.

#### 4. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_2$ .

1.  **$\gamma$ - $\zeta$ -Dioxy- $\alpha$ - $\delta$ -diphenyl- $\alpha$ - $\eta$ -octadien- $\delta$ -in,  $\beta$ - $\epsilon$ -Dioxy- $\alpha$ - $\zeta$ -dibenzal- $\gamma$ -hexin**  $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot C : C \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$  (S. 1046). Stellt wahrscheinlich ein Gemisch stereoisomerer Formen dar; die am höchsten schmelzende Fraktion zeigt den Schmelzpunkt 162° (DUPONT, *A. ch.* [8] **30**, 499). — Löst sich mit violetter Farbe in konz. Schwefelsäure (D., *C. r.* **158**, 716). Bei Einw. von Brom in Chloroform entsteht  $\alpha$ - $\beta$ - $\delta$ - $\epsilon$ - $\gamma$ - $\delta$ -Hexabrom- $\gamma$ - $\zeta$ -dioxy- $\alpha$ - $\delta$ -diphenyl- $\delta$ -octylen (D., *A. ch.* [8] **30**, 523).

2.  **$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ - $\alpha$ -bis-[4-oxy-phenyl]-äthan**  $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$ .  **$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ - $\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan**  $C_{22}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ - $\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-propionaldehyd mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 178, 179). Durch Reduktion von  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ - $\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen mit Natrium und Alkohol (O.). — Nadeln (aus Methanol). F: 89—90°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Ligroin.

3.  **$\alpha$ - $\beta$ -Dioxy- $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -triphenyl-äthan, Triphenyl-äthylenglykol**  $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .

a) **Rechtsdrehendes Triphenyl-äthylenglykol**  $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Entsteht bei der Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf l-Mandelsäuremethylester oder l-Benzoin in Äther (Mc KENZIE, WREN, *Soc.* **97**, 480). — Nadeln (aus Methanol). F: 128° bis 129°. Leicht löslich in siedendem Methanol, kaltem Aceton, Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.  $[\alpha]_D^{25}$ : +221,3° (in Aceton; c = 1,0);  $[\alpha]_D^{35}$ : +233,6° (in Chloroform; c = 1,3). — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung. Bei Einw. von überschüssigem Methyljodid und Silberoxyd in heißem Aceton entsteht lediglich der Monomethyläther.

**Monomethyläther, rechtsdrehendes  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methoxy- $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -triphenyl-äthan**  $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von rechtsdrehendem Triphenyl-äthylenglykol mit überschüssigem Methyljodid und Silberoxyd in Aceton (Mc KENZIE, WREN, *Soc.* **97**, 484, 485). Durch Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf linksdrehenden  $\alpha$ -Methoxy-phenylessigsäuremethylester (Mc K., WR.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform,  $CCl_4$ , Äther und Benzol, schwer in Wasser.  $[\alpha]_D^{25}$ : +166,3° (in Alkohol; c = 1,0);  $[\alpha]_D^{35}$ : +235,0° (in Chloroform; c = 4,6);  $[\alpha]_D^{50}$ : +294,5° (in Benzol; c = 3,7);  $[\alpha]_D^{55}$ : +185,3° (in Aceton; c = 5,4).

b) **Links-drehendes Triphenyl-äthylenglykol**  $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf linksdrehende Phenylchloroessigsäure in Äther (Mc KENZIE, DREW, MARTIN, *Soc.* **107**, 31). — Nadeln (aus Methanol). F: 128°.  $[\alpha]_D^{25}$ : -228° (in Chloroform; c = 1,3).

c) **Inaktives Triphenyl-äthylenglykol**  $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  (S. 1046). B. Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf inaktive Phenylbromessigsäure (Mc KENZIE, DREW, MARTIN, *Soc.* **107**, 30). — Leicht löslich in Aceton, löslich in  $CCl_4$ , schwer löslich in Petroläther (DANLOW, *Jk.* **51**, 112; *C.* **1923** III, 760). — Bei Einw. von rauchender Salzsäure, Thionylchlorid (Mc K., WR., *Soc.* **97**, 481), konz. Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphortrichlorid oder Phosphorpentoxyd (D.; vgl. a. ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 188) entsteht Phenyl-benzhydryl-keton; beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure entsteht außerdem noch Triphenylacetaldehyd (D.).

**Monomethyläther, inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methoxy- $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -triphenyl-äthan**  $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Aus Triphenyl-äthylenglykol beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid und Silberoxyd in Aceton (Mc KENZIE, WREN, *Soc.* **97**, 482). Aus Benzoinmethyläther oder  $\alpha$ -Methoxy-phenylessigsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid (Mc K., WR.). — Prismen (aus Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in heißem Petroläther, kaltem  $CCl_4$  und Äther, schwer löslich in Wasser.

**Monoacetat, inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -acetoxy- $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -triphenyl-äthan**  $C_{23}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Beim Belichten einer Lösung von Benzophenon in Benzylacetat

(PATERNO, *G.* 39 II, 218; P., CHIEFFI, *G.* 40 II, 331). — F: 218—219° (P., CH.). — Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge Benzhydrol, Essigsäure und Benzoesäure, die sich aus primär entstandenem Benzaldehyd bildet (P., FORLI-FORTI, *G.* 40 II, 333). Beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 200° entsteht Phenyl-benzhydryl-keton (P., F.-F.). Beim Kochen mit Acetylchlorid und Eisessig erhält man Triphenylvinylacetat (P., F.-F.).

4. **4.a-Dioxy-2-methyl-triphenylmethan, 4-Oxy-2-methyl-triphenylcarbinol**  $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus Benzophenonchlorid und m-Kresol oder aus 4-Oxy-2-methyl-benzoesäureäthylester und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* 39, 1678). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 114°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. 200 cm<sup>3</sup> Benzol lösen bei Zimmertemperatur 1 g. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 2-Methyl-fuchson. —  $C_{20}H_{18}O_2 + CHCl_3$ . Krystalle. Ziemlich beständig. —  $C_{20}H_{18}O_2 + CCl_4$ . Krystalle. —  $C_{20}H_{18}O_2 + C_6H_6$ . Krystalle. —  $C_{20}H_{18}O_2 + C_6H_5 \cdot OH$ . Krystalle. —  $C_{20}H_{18}O_2 + CH_3 \cdot CO_2H$ . Krystalle.

4-[Carbomethoxy-oxy]-2-methyl-triphenylcarbinol  $C_{23}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Oxy-2-methyl-triphenylcarbinol und Chlorameisensäuremethylester in Natronlauge (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* 39, 1680). — Krystalle (aus Chloroform). F: 118°.

4-[Carbäthoxy-oxy]-2-methyl-triphenylcarbinol  $C_{23}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* 39, 1680). — Krystalle (aus 70%iger Essigsäure). F: 128°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther.

Bis-[4-(carbäthoxy-oxy)-2-methyl-triphenylmethyl]-peroxyd  $C_{26}H_{24}O_6 = [C_6H_5 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O]_2$ . B. Man schüttelt eine Lösung von 4-[Carbäthoxy-oxy]-2-methyl-triphenylchloromethan in Benzol längere Zeit mit fein verteilt Silber und läßt auf die so gewonnene kirschrote Lösung des 4-[Carbäthoxy-oxy]-2-methyl-triphenylmethyls Luftsauerstoff einwirken (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* 39, 1683). — Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 141—142° (Zers.).

3.5-Dichlor-4-oxy-2-methyl-triphenylcarbinol  $C_{20}H_{16}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4Cl_2(CH_3) \cdot OH$  bzw.  $(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ . B. Man leitet Chlor in eine Lösung von

4-Oxy-2-methyl-triphenylcarbinol in  $CCl_4$  ein (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* 39, 1686). — Benzoid Form. Farblose Krystalle (aus Benzol oder  $CCl_4$  + Petroläther). F: 135—137°. — Chinoide Form. Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 135—137°.

3.5-Dibrom-4-oxy-2-methyl-triphenylcarbinol  $C_{20}H_{16}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4Br_2(CH_3) \cdot OH$  bzw.  $(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{Br} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ . B. Man läßt Brom auf eine Lösung von

4-Oxy-2-methyl-triphenylcarbinol in Essigsäure einwirken und schüttelt das so erhaltene Perbromid in Äther. Lösung mit  $Na_2SO_3$  (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* 39, 1684). — Benzoid Form. Farblose Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 146,5—147,5°. Leicht löslich in Äther, weniger in Benzol und Alkohol, sehr wenig in  $CCl_4$ . — Chinoide Form. Gelblichrote Krystalle (aus Eisessig). F: 147—148°. Wird durch längere Einw. von Alkohol in die benzoid Form umgewandelt. — Beide Formen spalten beim Erhitzen Wasser ab, und zwar die chinoide schneller als die benzoid Form, unter Übergang in 3.5-Dibrom-2-methyl-fuchson. Geschwindigkeit der Wasserabspaltung beider Formen zwischen 90° und 130°: G., J.

5. **2.a-Dioxy-3-methyl-triphenylmethan, 2-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinol**  $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot OH$ . B. Durch Einw. von 3 Mol  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf 1 Mol 2-Oxy-3-methyl-benzoesäuremethylester (BERLITZER, *M.* 36, 200). — Frisemen (aus Petroläther). F: 120—121°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

6. **4.a-Dioxy-3-methyl-triphenylmethan, 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinol**  $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot OH$  bzw.  $(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$  (S. 1047). B. Entsteht bei mehrtägiger Einw. von 2,5 Mol o-Kresol auf 1 Mol Benzophenonchlorid bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit; die Reinigung erfolgt über das

Natriumsalz und das Acetat des 3-Methyl-fuchsons (Syst. No. 657) (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1584). — Hochschmelzende, benzoide Form. Aus alkal. Lösung mit  $CO_2$  gefällt. Farblose Krystalle (aus Alkohol, Benzol oder Äther + Petroläther). F: 148–149°. Geht leicht in die chinoide Form über durch Bestrahlung mit Sonnenlicht, durch längeres Erwärmen auf 60° oder durch kurzes Erwärmen mit 60%iger Essigsäure. — Niedrigschmelzende, chinoide Form. Gelbe Krystalle (aus 60%iger Essigsäure). F: 108–109°. Geht durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol in die benzoide Form über. — Beide Formen spalten beim Erhitzen Wasser ab, und zwar die benzoide Form langsamer als die chinoide, unter Bildung von 3-Methyl-fuchson. Geschwindigkeit der Wasserabspaltung beider Formen bei 70°: G., v. St. Beim Erwärmen mit Eisessig entsteht das Acetat des 3-Methyl-fuchsons.

4. [Carbäthoxy-oxy]-3-methyl-triphenylcarbinol  $C_{23}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinol und Chlorameisensäure-äthylester in Kalilauge unter Kühlung (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1588). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 136°.

5-Chlor-4-oxy-3-methyl-triphenylcarbinol  $C_{20}H_{17}O_2Cl = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_5Cl(CH_3) \cdot CH_3$

OH bzw.  $(C_6H_5)_3C: \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ . B. Man läßt 1 Mol Chlor auf 4-Oxy-3-methyl-triphenyl-

carbinol in  $CCl_4$  einwirken, dampft auf dem Wasserbad ein und erwärmt das entstandene 5-Chlor-3-methyl-fuchson mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1591). — Benzoide Form. Farblose Krystalle (aus Alkohol, Benzol oder Äther). F: 149°. — Chinoide Form. Gelbe Krystalle (aus 60%iger Essigsäure). F: 133°. Wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Benzol oder Äther teilweise in die benzoide Form übergeführt. — Beide Formen spalten beim Erhitzen Wasser ab, und zwar die benzoide Form sehr viel langsamer als die chinoide Form, unter Bildung von 5-Chlor-3-methyl-fuchson. Geschwindigkeit der Wasserabspaltung beider Formen zwischen 75° und 105°: G., v. St.

5-Brom-4-oxy-3-methyl-triphenylcarbinol  $C_{20}H_{17}O_2Br = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_5Br(CH_3) \cdot CH_3$

OH bzw.  $(C_6H_5)_3C: \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ . B. Man läßt Brom auf 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinol

in Eisessig einwirken; das erhaltene Perbromid des 5-Brom-3-methyl-fuchsons wird mit Wasser gekocht oder in äther. Lösung mit  $NaHSO_3$ -Lösung geschüttelt, dann in Natronlauge gelöst und aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren oder durch Einleiten von  $CO_2$  gefällt (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1589). — Benzoide Form. Farblose Krystalle (aus Benzol, Äther oder Petroläther). F: 145°. — Chinoide Form. Rote Krystalle (aus 60%iger Essigsäure). F: 138–139°. — Beide Formen spalten beim Erhitzen Wasser ab unter Bildung von 5-Brom-3-methyl-fuchson. Geschwindigkeit der Wasserabspaltung beider Formen: G., v. St.

7. 6- $\alpha$ -Dioxy-3-methyl-triphenylmethan, 6-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinol  $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot OH$ . B. Entsteht durch Einw. von 3 Mol  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf 1 Mol 6-Oxy-3-methyl-benzoesäuremethylester in Äther (BERLITZER, *M.* **36**, 207). — Krystalle (aus verd. Alkohol, verd. Aceton oder Chloroform + Benzin). F: 166° bis 167°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Lösung. — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 2-Methyl-9-phenyl-xanthen.

## 5. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{20}O_2$ .

1.  $\alpha, \beta$ -Dioxy- $\alpha, \alpha, \gamma$ -triphenyl-propan,  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\alpha'$ -benzyl- $\beta$ -äthylenglykol  $C_{21}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

a) Linksdrehende Form. B. Aus l- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MC KENZIE, MARTIN, *Soc.* **103**, 117). — Krystalle (aus Petroläther). F: 96–97°.  $[\alpha]_D^{25}$ : –109,9° (in Aceton; c = 2,5);  $[\alpha]_D^{25}$ : –138,0° (in Benzol; c = 2,8). Schwer löslich in kaltem Petroläther, leicht in Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. Ist stark triboluminescent.

b) Inaktive Form. B. Bei der Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf dl- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäureäthylester oder dl-Benzylbenzoylcarbinol (MC KENZIE, MARTIN, RÜLE, *Soc.* **105**, 1590). In geringer Menge bei der Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf dl- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäureamid (MC K., M., R., *Soc.* **105**, 1589). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 148–149°.

2. *a,γ-Dioxy-a,α,γ-triphenyl-propan, a,α,α'-Triphenyl-trimethylen glykol*  $C_{31}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .

a) In Benzol-Lösung rechtsdrehende Form. *B.* Man erhitzt  $C_6H_5 \cdot MgBr$  mit *d*-β-Oxy-β-phenyl-propionsäure in Äther (MC KENZIE, MARTIN, *Soc.* 103, 113). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 147—148°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +3,4° (in Benzol; *c* = 1,2);  $[\alpha]_D^{25}$ : -3,1° (in Aceton; *c* = 1,1). Leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol und siedendem Petroläther, sehr wenig in Wasser; die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert schwach. Ist triboluminescent.

b) In Benzol-Lösung linksdrehende Form. *B.* Man erhitzt  $C_6H_5 \cdot MgBr$  mit *l*-β-Oxy-β-phenyl-propionsäure in Äther (MC KENZIE, MARTIN, *Soc.* 103, 114). —  $[\alpha]_D^{25}$ : -3,7° (in Benzol; *c* = 1,2);  $[\alpha]_D^{25}$ : +3,6° (in Aceton; *c* = 2,1). Ist triboluminescent.

c) Inaktive Form. *B.* Man erhitzt *dl*-β-Oxy-β-phenyl-propionsäure oder deren Methylester mit  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (MC KENZIE, MARTIN, *Soc.* 103, 114). — Krystalle (aus Benzol). *F*: 127—128°. Ist triboluminescent.

3. *α,β-Dioxy-α,β,γ-triphenyl-propan*  $C_{31}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Benzylmagnesiumchlorid und Benzoin in Äther (ORECHOW, *Bl.* [4] 25, 109; *Ж.* 48, 1823; *C.* 1923 I, 1620). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 159—160°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Ligroin, Äther und Aceton. — Bei Einw. von eisalter konz. Schwefelsäure entsteht *a,α,α'*-Triphenyl-aceton. Geht bei der Einw. von  $P_2O_5$  in Benzol in 2,3-Diphenyl-inden über. Bei Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig entstehen Desoxybenzoin und Benzoessäure. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad erhält man das Monoacetat (*s. u.*) und 2,3-Diphenyl-inden.

Monoacetat  $C_{33}H_{32}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem entsprechenden Glykol durch Kochen mit Acetanhydrid oder (neben 2,3-Diphenyl-inden) durch Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (ORECHOW, *Bl.* [4] 25, 109; *Ж.* 48, 1825; *C.* 1923 I, 1620). — Prismen. *F*: 176—177°. Leicht löslich in warmer Essigsäure, schwer in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroin.

4. *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-methan*  $C_{31}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH]_2$ .

2''-Chlor-4,4'-dioxy-3,3'-dimethyl-triphenylmethan, [2-Chlor-phenyl]-bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-methan  $C_{31}H_{28}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH]_2$ . *B.* Aus 1 Mol *o*-Chlor-benzaldehyd und 2 Mol *o*-Kresol (BAYER & Co., D. R. P. 286744; *O.* 1915 II, 772; *Frdl.* 12, 214). — Farbloses Pulver. *F*: 137°. Unlöslich in Sodälösung. — Das Dikalium- oder Dinatriumsalz gibt beim Erhitzen mit  $CO_2$  auf 150—200° unter schwachem Druck 2''-Chlor-4,4'-dioxy-5,5'-dimethyl-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3,3').

5. *4''-a-Dioxy-4,4'-dimethyl-triphenylmethan, 4''-Oxy-4,4'-dimethyl-triphenylcarbinol, [4-Oxy-phenyl]-di-p-tolyl-carbinol*  $C_{31}H_{30}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$  bezw.  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C \cdot \begin{array}{c} OH \\ \diagup \diagdown \\ \text{Benzolring} \end{array} \cdot OH$ . *B.* Man erwärmt 1 Mol Di-*p*-tolyl-dichlormethan mit 2,5 Mol Phenol längere Zeit auf 50—60° unter Feuchtigkeitsausschluss (GOMBERG, TODD, *Am. Soc.* 39, 2394). — Benzoides Form. Gelbliches Pulver (aus der Lösung in verd. Natronlauge mit  $CO_2$  gefällt). Sintert und färbt sich rot bei 70°. Verliert bei 125° Wasser. — Chinoide Form. Orangefarbenes Pulver (aus verd. Essigsäure). Färbt sich dunkelrot und schmilzt bei ca. 65°. Verliert oberhalb 90° schnell Wasser.

6. *1-[a-Oxy-benzyl]-2-[a-oxy-4-methyl-benzyl]-benzol, 4'-Methyl-2-[a-oxy-benzyl]-benzhydrol*  $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Man reduziert 2-Oxy-2-phenyl-5-*p*-tolyl-3,4-benzo-2,5-dihydro-furan (desmotrop mit 4'-Methyl-2-benzoyl-benzhydrol, Syst. No. 756) oder 4'-Methyl-2-benzoyl-benzophenon mit Natriumamalgam und heißem Alkohol (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] 23, 376). — Blättchen (aus Äther). *F*: 104°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

## 6. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{22}O_2$ .

1. *α,β-Dioxy-α,γ-diphenyl-β-benzyl-propan, α-Phenyl-α',α'-dibenzyl-äthylenglykol*  $C_{21}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Phenylglykolsäuremethylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (ORECHOW, *Bl.* [4] 25, 113). — Krystalle (aus Ligroin). *F*: 110—111°. — Durch Eintragen in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure erhält man *γ*-Oxo-α,β,δ-triphenyl-butan.

Monoacetat  $C_{23}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Durch Erhitzen des Glykols mit überschüssigem Acetanhydrid (ORECHOW, *Bl.* [4] 25, 113). — *F*: 125—126°.

2. **[2-Oxy-3-methyl-phenyl]-dibenzyl-carbinol**  $C_{22}H_{22}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus 3 Mol Benzylmagnesiumchlorid und 1 Mol 2-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester in Äther (BERLITZER, *M.* 36, 198). — Prismen (aus Ligroin oder Amylalkohol). F: 121—122°. Schwer löslich in hochsiedendem Petroläther, sonst leicht löslich.

3. **[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-dibenzyl-carbinol**  $C_{22}H_{22}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus 4 Mol Benzylmagnesiumchlorid und 1 Mol 6-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester in Äther (BERLITZER, *M.* 36, 206). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 111—112°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4. **1.2-Bis-[ $\alpha$ -oxy-4-methyl-benzyl]-benzol**  $C_{22}H_{22}O_2 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von 1.2-Bis-p-toluy-benzol mit Natrium-amalgam und Alkohol (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] 28, 391). — Blättchen. F: 118°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit einer geringen Menge konz. Salzsäure in Alkohol oder Eisessig entsteht 2.5-Di-p-tolyl-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan.

## 7. Dioxy-Verbindungen $C_{23}H_{24}O_2$ .

1.  **$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl- $\delta$ -[2-oxy-phenyl]- $\beta$ -benzyl-butan, Dibenzyl-[2-oxy- $\beta$ -phenäthyl]-carbinol**  $C_{23}H_{24}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ .

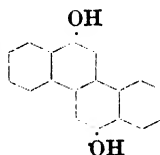
Dibenzyl-[2-methoxy- $\beta$ -phenäthyl]-carbinol  $C_{24}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus 2-Methoxy-hydrozimtsäureäthylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (ORECHOW, MEERSON, *B.* 45, 1928). — Nadeln (aus Ligroin). F: 72—73°. Leicht löslich.

2.  **$\beta$ - $\gamma$ -Dioxy- $\alpha$ - $\delta$ -diphenyl- $\beta$ -benzyl-butan**  $C_{23}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . In Aceton-Lösung rechtsdrehende Form. B. Aus d- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäureäthylester und Benzylmagnesiumchlorid (Mc KENZIE, MARTIN, *Soc.* 103, 118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182,5—183,5°. Schwer löslich in kaltem Äther, Benzol und Petroläther, löslich in kaltem Aceton; mit orangeroter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.  $[\alpha]_D^{25}$ : +7,5° (in Aceton; c = 0,5), —22,3° (in Benzol; c = 0,4). Ist schwach triboluminescent.

3.  **$\beta$ - $\delta$ -Dioxy- $\alpha$ - $\delta$ -diphenyl- $\beta$ -benzyl-butan**  $C_{23}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . Linksdrehende Form. B. Aus 1- $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäuremethylester und Benzylmagnesiumchlorid (Mc KENZIE, MARTIN, *Soc.* 103, 116). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85—86°. Schwer löslich in kaltem Petroläther, sehr leicht in Chloroform, Benzol und Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.  $[\alpha]_D^{25}$ : —82,8° (in Aceton; c = 3,7), —87,5° (in Benzol; c = 3,8);  $[\alpha]_D^{25}$ : —74,7° (in Alkohol; c = 4,5). Ist schwach triboluminescent.

## 12. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$ .

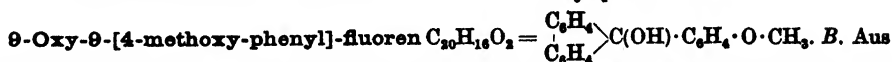
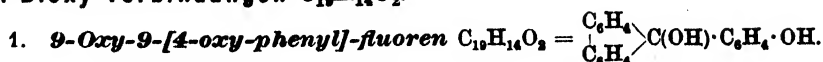
1. **2.8-Dioxy-chrysen**  $C_{18}H_{12}O_2$ , s. nebenstehende Formel (Bezifferung von Chrysen s. Ergw. Bd. V, S. 355). — B. Entsteht durch Verseifung des Diacetats (s. u.) mit siedender alkoholischer Schwefelsäure oder kalter konzentrierter Schwefelsäure (BESCHKE, *A.* 384, 170). — Krystalle. Ist bei 360° noch nicht geschmolzen. Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln. Löslich in Alkali mit goldgelber Farbe, die durch Oxydation an der Luft schnell in Blau übergeht. — Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Chrysen.



Diäthyläther  $C_{18}H_{12}O_2 = C_{18}H_{10}(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Einw. von Diäthylsulfat auf 2.8-Dioxy-chrysen in alkal. Lösung in Gegenwart von  $Na_2S_2O_4$  (BESCHKE, *A.* 384, 171). — Nadeln (aus Eisessig). F: 207°. Fluoresciert in dünnen Schichten blau. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol und Eisessig mit starker blauer Fluorescenz.

Diacetat  $C_{22}H_{16}O_4 = C_{18}H_{10}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus  $\beta$ - $\gamma$ -Diphenyl- $\beta$ -butylen- $\alpha$ - $\delta$ -dicarbonsäure vom Schmelzpunkt 297° bei Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure unter Kühlung oder beim Kochen mit Eisessig und Acetylchlorid (BESCHKE, *A.* 384, 169). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 5-Oxo-2.3-diphenyl-tetrahydrofuran-essigsäure-(2) (B., *A.* 391, 136). — Nadeln (aus Eisessig). F: 246°. Fast unlöslich in heißem Alkohol.

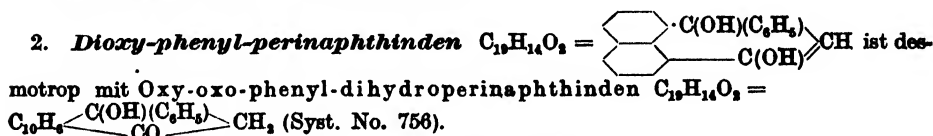


2. Dioxy-Verbindungen  $C_{18}H_{14}O_2$ .

4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und Fluorenon (KOVACHE, A. ch. [9] 10, 212; vgl. SCHLENK, A. 394, 198). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 86° (K.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe (K., SCH.). — Bei längerer Einw. von wasserfreier Ameisensäure bei Zimmertemperatur entsteht die Verbindung  $C_{40}H_{30}O_3$  (?; s. u.) (K.). Wird durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure und Natriumformiat quantitativ zu 9-[4-Methoxy-phenyl]-fluoren reduziert (K.).

Verbindung  $C_{40}H_{30}O_3$  (?). B. Bei längerer Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf 9-Oxy-9-[4-methoxy-phenyl]-fluoren bei Zimmertemperatur (KOVACHE, A. ch. [9] 10, 213). — Amorph. Erweicht bei ca. 190°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe unter Rückbildung von 9-Oxy-9-[4-methoxy-phenyl]-fluoren.

Bis-[9-(4-methoxy-phenyl)-fluorenyl-(9)]-peroxyd  $C_{40}H_{30}O_4 = \left[ \begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot O - \right]_2$ . B. Durch Einw. von Luftsauerstoff auf eine Lösung von  $\alpha, \beta$ -Bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha, \beta$ -bis-diphenyl-äthan in Benzol (SCHLENK, A. 394, 198). — Prismen (aus Benzol). F: 192° (Rotfärbung).



Monoäthyläther  $C_{21}H_{18}O_2 = C_{10}H_8 < \begin{array}{c} \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{array} > \text{CH}$ . B. Entsteht durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Äthoxy-oxo-perinaphthinden  $C_{10}H_8 < \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{array} > \text{CH}$  (Syst. No. 753) in Äther auf dem Wasserbad (CALDERARO, G. 43 II, 632). — Braungelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 156—157°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Essigsäure und Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert ein Phenylurethan vom Schmelzpunkt 183—184°.

3. Dioxy-Verbindungen  $C_{30}H_{16}O_2$ .

$\beta$ -Phenyl- $\alpha, \alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen  $C_{32}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot \text{CH} : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von Bis-[4-methoxy-phenyl]-benzyl-carbinol mit Acetylchlorid auf 100° (ORECHOW, Bl. [4] 25, 178). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 62—63°. — Wird durch Natrium in Alkohol zu  $\beta$ -Phenyl- $\alpha, \alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan reduziert.

2. 9-[2,2-Dioxy-benzyl]-fluoren, [2-Oxy-phenyl]-fluorenyl-(9)-carbinol  $C_{30}H_{16}O_2 = \begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Fluorenylmagnesium-halogenid auf Salicylaldehyd in Toluol (COVETTOR, A. ch. [9] 4, 160). — Nadeln (aus Benzol). F: 147°. Leicht löslich in siedendem Benzol.



$\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -äthoxy- $\alpha, \gamma$ -triphenyl- $\alpha$ -propylen,  $\gamma$ -Äthoxy- $\alpha, \gamma$ -triphenyl-allyl-alkohol  $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(C_6H_5) : \text{CH} \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus [ $\alpha$ -Äthoxy-benzal]-acetophenon und  $C_6H_5 \cdot \text{MgBr}$  in Äther (REYNOLDS, Am. 44, 330). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120,5°. Löslich in Aceton, Chloroform und Äther. — Gibt bei Einw. von Essigsäureanhydrid Benzophenon.

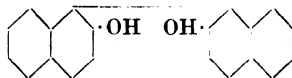
**5. 1-Phenyl-2.3-bis-[α-ox-α-phenyl-propyl]-cyclopropan**  $C_{27}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot \underset{\text{CH} \cdot C_6H_5}{\underset{|}{CH-CH}} \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von

$C_6H_5 \cdot MgBr$  auf 1-Phenyl-2.3-dibenzoyl-cyclopropan (KÖHLER, JONES, *Am. Soc.* **41**, 1259). — Krystalle (aus Ligroin). F: 129°. Schwer löslich in Ligroin, Äther und Alkohol, sehr leicht in Aceton.

### 13. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$ .

#### 1. 2.2'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1'), β-Dinaphthol

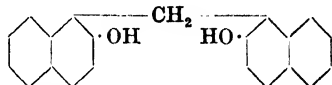
$C_{20}H_{14}O_2$ , s. nebenstehende Formel (*S.* 1051). B. Aus 1-Brom-naphthol-(2) beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 230° oder beim Erwärmen mit β-Naphthol und Natriummethylat in Methanol (HINSBERG, *B.* **48**, 2095). — Gibt bei der Oxydation mit Silberoxyd in siedendem Benzol bei viertelstündiger Einw. eine additionelle Verbindung aus Oxydinaphthylendioxyd (Syst. No. 2394) und Dehydrooxydinaphthylendioxyd (Syst. No. 2394), bei längerer Einw. Dinaphthylendioxyd (Syst. No. 2683) (PUMMERER, FRANKFURTER, *B.* **47**, 1486, 1493; vgl. a. P., RIECHE, *B.* **59**, 2174). Liefert beim Erhitzen mit je 1 Teil  $PCl_5$  und sirupöser phosphoriger Säure auf 400–500° Perylen (Ergw. Bd. V, S. 363) und Dinaphthylendioxyd (HANSGIRG, ZINKE, *M.* **40**, 403). Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Wärme eine violette Färbung (HL.).



Verbindung  $C_{20}H_{10}O_2$  (*S.* 1052). Ist von PUMMERER, FRANKFURTER (*B.* **47**, 1492) als Dinaphthylendioxyd (Syst. No. 2683) erkannt worden.

#### 2. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_2$ .

1. 2.2'-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methan], Bis-[2-oxynaphthyl-(1)]-methan, Methylen-di-β-naphthol  $C_{21}H_{16}O_2$ , s. nebenstehende Formel.



Verbindung  $C_{21}H_{14}O_2$  (*S.* 1054). Zur Konstitution vgl. PUMMERER, CHERBULIEZ, *B.* **47**, 2958; KOHN, ÖSTERSETZER, *M.* **39**, 304; DISCHENDORFER, *B.* **59**, 774. — B. Durch Oxydation von Bis-[2-oxynaphthyl-(1)]-methan mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (PUMMERER, CHERBULIEZ, *B.* **47**, 2967). — F: 171–172° (P., CH.). — Gibt mit Phenylhydrazin die Verbindung  $C_{27}H_{20}ON_2$  (s. u.) (P., CH.; K., O.), mit  $CH_3 \cdot MgI$  und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  die Verbindung  $C_{23}H_{16}O_2$  bzw.  $C_{22}H_{20}O_2$  (s. u.) (K., O.).

Verbindung  $C_{27}H_{20}ON_2$ . B. Aus der Verbindung  $C_{21}H_{14}O_2$  (s. o.) und Phenylhydrazin (PUMMERER, CHERBULIEZ, *B.* **47**, 2968; KOHN, ÖSTERSETZER, *M.* **39**, 300). — Gelbrote Nadeln oder rote Prismen (aus Benzol + Petroläther oder aus Alkohol). F: 168–169° (P., CH.), 153–156° (K., O.). Löslich in der Hitze in ca. 20 Tln. Benzol oder 40 Tln. Alkohol (P., CH.). — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub in alkoh. Essigsäure die Verbindung  $C_{27}H_{22}ON_2$  (s. u.) (K., O.).

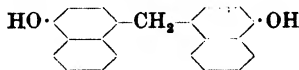
Verbindung  $C_{27}H_{22}ON_2$ . B. Durch Reduktion der Verbindung  $C_{27}H_{20}ON_2$  (s. o.). — Krystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 133–136° (KOH, ÖSTERSETZER, *M.* **39**, 300). — Färbt sich beim Aufbewahren in feuchtem Zustande und beim Erhitzen orangerot.

Verbindung  $C_{23}H_{16}O_2$ . B. Aus der Verbindung  $C_{21}H_{14}O_2$  (s. o.) und Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther (KOH, ÖSTERSETZER, *M.* **39**, 301). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). Erweicht bei 135°; F: 145°.

Verbindung  $C_{22}H_{20}O_2$ . B. Aus der Verbindung  $C_{21}H_{14}O_2$  (s. o.) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOH, ÖSTERSETZER, *M.* **39**, 302). — Mikroskopische Säulen (aus Alkohol). Erweicht zwischen 130° und 140°; F: 165–170°.

Bis-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-methan  $C_{23}H_{20}O_2 = CH_2[C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2]_2$ . B. Beim Erhitzen von Methylen-di-β-naphthol mit Dimethylsulfat und alkoh. Kalilauge (KOH, ÖSTERSETZER, *M.* **39**, 302). — Blätter und Tafeln (aus Alkohol). F: 144–147°.

2. 4.4'-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methan], Bis-[4-oxynaphthyl-(1)]-methan, Methylen-di-α-naphthol  $C_{21}H_{16}O_2$ , s. nebenstehende Formel.



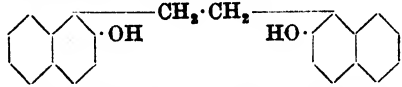
Methylen-bis-[naphthyl-(4)-oxyessigsäure]  $C_{25}H_{20}O_6 = CH_2[C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$  (?). B. Beim Erwärmen von α-Naphthoxyessigsäure mit Formaldehydlösung und Salzsäure (COHN, *Ch. Z.* **40**, 727). — Krystalle (aus Eisessig). F: 227–228°. Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Alkohol und Aceton. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün.

3. Dioxy-Verbindungen  $C_{22}H_{18}O_2$ .

1. **1.3-Bis-[4-oxy-styryl]-benzol**  $C_{22}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**2.4.6-Trinitro-1.3-bis-[4-methoxy-styryl]-benzol**  $C_{24}H_{18}O_6N_3 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_3C_6H(NO_2)_3$ . B. Beim Kochen von 2.4.6-Trinitro-m-xylol mit Anisaldehyd und Piperidin in Amylalkohol (BORSCH, A. 386, 371). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 155°.

2.  **$\alpha,\beta$ -Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äthan**  $C_{22}H_{18}O_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der Verbindung  $C_{22}H_{16}O_2$  (S. 319) mit Zinkstaub und Eisessig in der Hitze (PUMMERER, CHERBULIEZ, B. 52, 1398). — Platten (aus Xylol). F: 253° (korr.; in  $CO_2$ -Atmosphäre bestimmt). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung die Verbindung  $C_{22}H_{16}O_4$ . Oxydiert sich beim Schmelzen und beim Erhitzen in Lösung unter Gelbfärbung. — Natriumsalz. Schuppen.

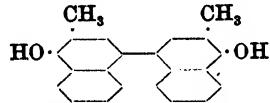


**$\alpha,\beta$ -Bis-[2-acetoxy-naphthyl-(1)]-äthan**  $C_{26}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von  $\alpha,\beta$ -Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äthan mit Essigsäureanhydrid (PUMMERER, CHERBULIEZ, B. 52, 1398). — Tafeln (aus Benzin). F: 233—234° (korr.).

**$\alpha,\beta$ -Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-äthan**  $C_{22}H_{16}O_2Br_2 = HO \cdot C_{10}H_5Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$ . B. Durch Reduktion der Verbindung  $C_{22}H_{14}O_2Br_2$  (S. 320) mit Zinkstaub und Eisessig in der Hitze (PUMMERER, CHERBULIEZ, B. 52, 1400). — Nadelchen (aus Xylol). F: 275° (korr.; in  $CO_2$ -Atmosphäre bestimmt). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung die Verbindung  $C_{22}H_{14}O_2Br_2$  zurück.

3. **4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-dinaphthyl-(1.1')**

$C_{24}H_{20}O_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Amino-2-methylnaphthalin durch Diazotieren und Verkochen in schwefelsaurer Lösung in  $CO_2$ -Atmosphäre, neben 2-Methyl-naphthol-(1) (LESSER, A. 402, 45). Durch Reduktion des entsprechenden Dimethyldinaphthons  $O : C_{10}H_6(CH_3) : C_{10}H_6(CH_3) : O$  mit  $Na_2S_2O_4$  oder mit Zinkstaub in alkal. Lösung (L., A. 402, 48). — Tafeln (aus Benzin). F: ca. 235° (Zers.). — Gibt bei der Oxydation, z. B. mit Chromsäure in Eisessig, Dimethyldinaphthon. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

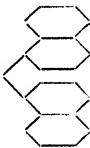


**4.4'-Diacetoxy-3.3'-dimethyldinaphthyl-(1.1')**  $C_{26}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_5(CH_3) \cdot C_{10}H_5(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Tafeln (aus Benzin). F: 235—236° (LESSER, A. 402, 47).

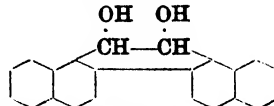
4. **[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol,**

**$\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha',\alpha'$ -di-naphthyl-(1)-äthylenglykol**

$C_{24}H_{22}O_2$ , s. nebenstehende Formel. B. In geringer Menge  $(CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH) \cdot$  aus  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäureäthylester und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther auf dem Wasserbad (PARRY, Soc. 99, 1173). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166—166,5°.

14. Dioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-28}O_2$ .

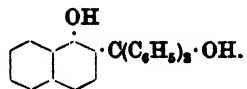
1. **9.10-Dioxy-1.2; 7.8-dibenzo-9.10-dihydro-phenanthren**  $C_{22}H_{16}O_2$ , s. nebenstehende Formel.



**9.10-Diacetoxy-1.2; 7.8-dibenzo-9.10-dihydro-phenanthren**  $C_{26}H_{20}O_4 = C_{22}H_{16}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Picechinon mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (H. MEYER, HOFMANN, M. 37, 720). — Gelbbrauner Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. — Liefert bei der Verseifung mit Schwefelsäure und nachfolgenden Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig Picechinon.


2. Dioxy-Verbindungen  $C_{22}H_{18}O_2$ .

1. **1-Oxy-2-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-naphthalin, 2-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-naphthol-(1), Diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol**  $C_{22}H_{18}O_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und Phenylmagnesium-



bromid in Äther in der Kälte (KAUFFMANN, EGNER, *B.* 46, 3782); in der Hitze entsteht außerdem 1-Oxo-2-diphenylmethylen-1.2-dihydro-naphthalin (PREISSECKER, *M.* 35, 897). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 117° (Zers.) (K., E.), 119—121° (Zers.) (P.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin (K., E.; P.), unlöslich in Wasser (P.). Löslich in Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Benzoylchlorid mit roter Farbe (K., E.), in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (K., E.; P.). — Gibt beim Erhitzen 1-Oxo-2-diphenylmethylen-1.2-dihydro-naphthalin (K., E.; P.); letzteres entsteht auch beim Einleiten von HCl in die Benzol-Lösung des Carbinols (P.).

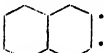
**1-Methoxy-2-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-naphthalin, Diphenyl-[1-methoxy-naphthyl-(2)]-carbinol**  $C_{24}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KAUFFMANN, EGNER, *B.* 46, 3783). — Fast farblose Krystalle (aus Ligroin). F: 127°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

**2. 3-Oxy-2-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-naphthalin, 3-[ $\alpha$ -Oxy-benzhydryl]-naphthol-(2), Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol**  $C_{23}H_{18}O_2 =$   
  $\cdot OH$ . *B.* Aus [3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester oder -äthylester und

Phenylmagnesiumbromid in Äther (KAUFFMANN, EGNER, *B.* 46, 3785; LAMMER, *M.* 35, 177). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 175—176° (L.), 181° (Zers.) (K., E.). Leicht löslich in  $CS_2$ , sehr wenig in Ligroin (K., E.), unlöslich in Wasser (L.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (K., E.; L.), die auf Zusatz von Salpetersäure nach Rot umschlägt (L.). — Gibt beim längeren Erhitzen auf 165° 9-Phenyl-2.3-benzo-xanthen (K., E.). Gibt mit Chlorwasserstoff in Benzol bei 0° 3-Oxy-2-[ $\alpha$ -chlor-benzhydryl]-naphthalin, mit Acetylchlorid beim Kochen 3-Acetoxy-2-[ $\alpha$ -chlor-benzhydryl]-naphthalin (L.).

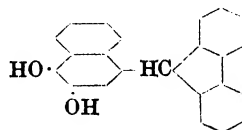
**3-Acetoxy-2-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-naphthalin, Diphenyl-[3-acetoxy-naphthyl-(2)]-carbinol**  $C_{25}H_{20}O_5 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol, Acetanhydrid und Natriumacetat (LAMMER, *M.* 35, 178). — Nadeln. F: 168—169°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther. Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Wärme eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in ein violettstichiges Rot umschlägt.


**3.  $\alpha\beta$ -Dioxy- $\alpha\beta$ -diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-(1)-äthan,  $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-(1)-äthylenglykol**  $C_{24}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C_{10}H_7$  (*S.* 1056). *B.* Aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha\beta$ -diphenyl- $\beta$ -naphthyl-(1)-äthylamin durch Einw. von salpetriger Säure (MC KENZIE, BARROW, *Soc.* 103, 1336).

**4. Dibenzyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol**  $C_{25}H_{22}O_2 =$   
  $\cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (LAMMER, *M.* 35, 182). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 161° bis 162°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol und Pyridin. Die schwach gelbliche Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure braun.

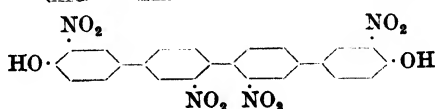
## 15. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2$ .

**1. 3.4-Dioxy-1-fluorenyl-(9)-naphthalin, 9-[3.4-Dioxy-naphthyl-(1)]-fluoren**  $C_{23}H_{16}O_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Oxy-4-oxo-1-fluorenyliden-1.4-dihydro-naphthalin mit Zinkstaub und heißem Eisessig (SACHS, ÖHOLM, *B.* 47, 961). — Krystalle (aus Eisessig). F: 175°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach grün. — Sehr leicht oxydierbar.



**2. Dioxy-benzerythren**  $C_{24}H_{16}O_2 = HO \cdot$    $\cdot OH$ .

**Tetranitro-dioxy-benzerythren**  $C_{24}H_{14}O_6N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht beim Aufbewahren von diazotiertem 3.3'-Dinitro-benzidin (vgl.

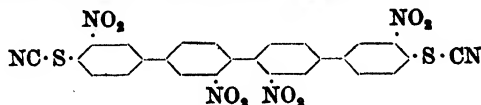


*Hptw.* Bd. XIII, S. 236) im Sonnenlicht (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* 108, 2085). — Amorphe, braune Masse. Schmilzt nicht bis 330°. Unlöslich in Alkohol.

**Tetranitro-dirhodan-benzerythren**  $C_{28}H_{12}O_8N_8S_2$ , s. nebenstehende Formel.

*B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht aus diazotiertem 3,3'-Dinitro-benzidin (vgl. *Hptw.*

Bd. XIII, S. 236) und Kaliumrhodanid (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* 108, 2083). — Gelbes Pulver (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei 301°.



**Tetranitro-dioxy-benzerythren**  $C_{28}H_{12}O_{10}N_4$  von unbekannter Konstitution. *B.* Soll beim Aufbewahren von diazotiertem 2,3'-Dinitro-benzidin (vgl. *Hptw.* Bd. XIII, S. 236) im Sonnenlicht entstehen (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* 108, 2084). — Braune amorphe Masse. Schmilzt nicht bis 330°. Unlöslich in Alkohol.

### 3. Dioxy-Verbindungen $C_{25}H_{20}O_2$ .

1. **2,4-Dioxy-tetraphenylmethan, Triphenyl-[2,4-dioxy-phenyl]-methan, 4-Triphenylmethyl-resorcin**  $C_{25}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_3(OH)_2$ . *B.* Beim Zusammenschmelzen von Triphenylmethylchlorid und Resorcin (v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] 82, 524). — Kristallpulver. F: 268°.

2. **4,4' - Dioxy - tetraphenylmethan**  $C_{25}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Benzophenonchlorid mit Phenol (GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* 37, 2580). Beim Einleiten von HCl in Benzophenon-diphenylacetal (Syst. No. 652) bei 50° (G., J.). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von 4-Oxy-triphenylcarbinol und Phenol oder in ihre essigsäure Lösung bei 50° (G., J.). — Flocken oder Nadeln (aus Essigsäure). F: 286° (Zers.).

### 4. Dioxy-Verbindungen $C_{26}H_{22}O_2$ .

1.  **$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetraphenyl-äthan, Tetraphenyläthylenglykol, Benzpinakon**  $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$  (*S.* 1058). *B.* Zur Bildung von Benzpinakon bei der photochemischen Reduktion von Benzophenon in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. z. B. CIAMICIAN, SILBER, *B.* 44, 1557; *R. A. L.* [5] 20 I, 723; PATERNO, CHIEFFI, *G.* 40 II, 322; DE FAZI, *R. A. L.* [5] 24 I, 942; *G.* 45 II, 6; COHEN, *C.* 1916 II, 480; *R.* 38, 88. Benzpinakon entsteht bei elektrolytischer Reduktion von Benzophenon in alkoh. Schwefelsäure bei 60° (COHEN, *R.* 38, 84; vgl. ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* 8, 787). Ausbeute an Benzpinakon bei der Reduktion von Benzophenon mit Zink, Aluminiumamalgam und Magnesiumamalgam in neutraler, saurer und alkal. Lösung: BÖSEKEN, COHEN, *C.* 1915 I, 1375; *C.*, *R.* 38, 75ff., 123, 124. Benzpinakon entsteht bei der Einw. von 3 Mol Phenylmagnesiumbromid auf Benzoylameisensäureäthylester in Äther (ACREE, *Am.* 50, 393). — Kristalle mit 1 Mol  $C_6H_6$  (aus Benzol). F: 187° (Zers.) bei raschem, 178—180° bei langsamem Erhitzen (*C.*, *R.* 38, 76). 100 cm<sup>3</sup> 80%iger Alkohol lösen bei 25° 0,12 g (*C.*, *R.* 38, 126). — Geschwindigkeit der Spaltung von Benzpinakon (in Benzhydrol und Benzophenon) durch alkoh.-äther. 0,01 n- und 0,001 n-Kaliumäthylat-Lösung bei 25°: *C.*, *R.* 38, 125; *B.*, *C.*, *C.* 1915 I, 1375, 1376. Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Benzpinakon in Äther unter Luftausschluß (SCHLENK, WEICKEL, *B.* 44, 1185) oder von Natriumäthylat auf Benzpinakon in Alkohol-Benzol (SCH., THAL., *B.* 46, 2841) entsteht eine tiefblaue Lösung der von BECKMANN, PAUL (*A.* 268, 6) aus Benzophenon und Natrium dargestellten Natriumverbindung.

**$\alpha,\beta$ -Diphenoxy- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetraphenyl-äthan, Tetraphenyl-äthylenglykol-diphenyläther, Benzpinakon-diphenyläther**  $C_{28}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(O \cdot C_6H_5) \cdot C(O \cdot C_6H_5)(C_6H_5)_2$ . *B.* Bei kurzem Kochen von Bis-triphenylmethyl-peroxyd mit Xylol in einer  $CO_2$ -Atmosphäre (WIELAND, *B.* 44, 2552). — Tafeln (aus Benzol). Sintert bei 135° unter Gelbfärbung, F: ca. 196°. Färbt sich beim Erhitzen in einer  $CO_2$ -Atmosphäre bei 150° gelb und schmilzt bei 215° zu einer granatrotten Flüssigkeit. Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Gasolin. Die Lösung in geschmolzenem Naphthalin ist granatrot. Die Lösungen in Benzol und in konz. Schwefelsäure färben sich beim Aufbewahren gelb. — Über das beim Erhitzen von Benzpinakon-diphenyläther für sich und in Lösung auftretende Radikal Diphenyl-phenoxy-methyl und dessen Absorptionsspektrum vgl. W., *B.* 44, 2551; K. H. MEYER, WIELAND, *B.* 44, 2559. Benzpinakon-diphenyläther liefert beim Erhitzen auf 230—240° unter Luftausschluß Tetraphenyläthylen, Phenol, Benzophenon und Benzophenon-diphenylacetal (Syst. No. 652). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig Phenol, Benzhydriacetat und den Diphenyläther des 4-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-triphenylcarbinols.

**$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\alpha,\beta$ -bis-[4-fluor-phenyl]-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -bis-[4-fluor-phenyl]-äthylenglykol, symm. 4,4'-Difluor-benzpinakon**  $C_{26}H_{20}O_2F_2 = [-C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4F)]_2$ . *B.* Bei der Reduktion von 4-Fluor-benzophenon durch monatelange Einw. von Sonnenlicht oder tagelange Einw. von ultraviolettem Licht auf die alkoh. Lösung oder durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (KOOPAL, *R.* 34, 164). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). *F:* 176,5°. Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° und folgenden Kochen mit alkoh. Kalilauge ein Gemisch aus Benzoesäure und 4-Fluor-benzoesäure (*K.* *R.* 34, 174).

**$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\alpha,\beta$ -bis-[2-chlor-phenyl]-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -bis-[2-chlor-phenyl]-äthylenglykol, symm. 2,2'-Dichlor-benzpinakon**  $C_{26}H_{20}O_2Cl_2 = [-C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Cl)]_2$ . *B.* In sehr guter Ausbeute aus 2-Chlor-benzophenon durch tagelange Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung in einem Rohr aus Uviolglas oder rascher durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (KOOPAL, *R.* 34, 158). In geringer Menge bei der Reduktion von 2-Chlor-benzophenon durch Einw. von ultraviolettem Licht auf die alkoh. Lösung (*K.*) oder von Aluminiumamalgam in Alkohol (COHEN, *R.* 38, 115). — Krystalle (aus Petroläther). *F:* 174—175° (*C.*), ca. 178° (*Zers.*) (*K.*). Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther (*K.*). 100 cm<sup>3</sup> 80%iger Alkohol lösen bei 25° 0,024 g (*C.*, *R.* 38, 126). — Geschwindigkeit des Zerfalls in alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylat-Lösung bei 25°: *C.*, *R.* 38, 128; BÖSEKEN, COHEN, *C.* 1915 I, 1377. Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° [2-Chlor-phenyl]-[2-chlor-triphenylmethyl]-keton (*K.*, *R.* 34, 167).

**$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\alpha,\beta$ -bis-[3-chlor-phenyl]-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -bis-[3-chlor-phenyl]-äthylenglykol, symm. 3,3'-Dichlor-benzpinakon**  $C_{26}H_{20}O_2Cl_2 = [-C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Cl)]_2$ . *B.* Bei der Reduktion von 3-Chlor-benzophenon durch Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung oder von Zinkstaub und Essigsäure (KOOPAL, *R.* 34, 160; COHEN, *R.* 38, 115). — Krystalle (aus Petroläther). *F:* 135° (*C.*), 137—138° (*K.*). Schwer löslich in kaltem Petroläther (*K.*) und in 80%igem Alkohol (*C.*), sonst leicht löslich (*K.*). — Wird durch 0,001 n-alkoholisch-ätherische Kaliumäthylat-Lösung bei 25° sehr rasch gespalten (*C.*, *R.* 38, 128; BÖSEKEN, COHEN, *C.* 1915 I, 1377). Lagert sich beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° in [3-Chlor-phenyl]-[3-chlor-triphenylmethyl]-keton um (*K.*, *R.* 34, 170).

**$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\alpha,\beta$ -bis-[4-chlor-phenyl]-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -bis-[4-chlor-phenyl]-äthylenglykol, symm. 4,4'-Dichlor-benzpinakon**  $C_{26}H_{20}O_2Cl_2 = [-C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Cl)]_2$  (*S.* 1058). *B.* Aus 4-Chlor-benzophenon durch Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung (MONTAGNE, *R.* 26, 264) oder durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* 38, 115). — *F:* 179° (*C.*). 100 cm<sup>3</sup> 80%iger Alkohol lösen bei 25° 0,1 g (*C.*, *R.* 38, 126). — Geschwindigkeit des Zerfalls in alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylat-Lösung bei 25°: *C.*, *R.* 38, 128; BÖSEKEN, COHEN, *C.* 1915 I, 1377.

**$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthan, Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthylenglykol, 4,4'.4'.4'''-Tetrachlor-benzpinakon**  $C_{26}H_{16}O_2Cl_4 = [-C(OH)(C_6H_4Cl)_2]_2$  (*S.* 1058). *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von 4,4'-Dichlor-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* 38, 116). — *F:* 180°. 100 cm<sup>3</sup> 80%iger Alkohol lösen bei 25° 0,12 g (*C.*, *R.* 38, 126). — Zerfällt bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in 4,4'-Dichlor-benzophenon und 4,4'-Dichlor-benzhydrol (MONTAGNE, KOOPAL, *R.* 29, 148). Geschwindigkeit des Zerfalls in alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylat-Lösung bei 25°: *C.*, *R.* 38, 128; BÖSEKEN, COHEN, *C.* 1915 I, 1377. Über die Geschwindigkeit der Umwandlung in 4,4'.4'.4'''-Tetrachlor-benzpinakolin durch Acetylchlorid bei 30° vgl. a. MEERBURG, *R.* 28, 268.

**$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetrakis-[2,4-dichlor-phenyl]-äthan, Tetrakis-[2,4-dichlor-phenyl]-äthylenglykol, 2,4.2'.4'.3'.4'''-Oktachlor-benzpinakon**  $C_{26}H_{14}O_2Cl_8 = [-C(OH)(C_6H_3Cl_2)_2]_2$ . *B.* Bei der Reduktion von 2,4.2'.4'.4'''-Tetrachlor-benzophenon durch Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung in absol. Alkohol (COHEN, *R.* 38, 116). — *F:* 165°. Schwer löslich in 80%igem Alkohol.

**$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\alpha,\beta$ -bis-[2-brom-phenyl]-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -bis-[2-brom-phenyl]-äthylenglykol, symm. 2,2'-Dibrom-benzpinakon**  $C_{26}H_{20}O_2Br_2 = [-C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Br)]_2$ . *B.* Bei der Reduktion von 2-Brom-benzophenon mit Zinkstaub und Essigsäure (KOOPAL, *R.* 34, 162). — Nadeln (aus Petroläther). *F:* 168°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Petroläther und in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° [2-Brom-phenyl]-[2-brom-triphenylmethyl]-keton (*K.*, *R.* 34, 171).

**$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\alpha,\beta$ -bis-[3-brom-phenyl]-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -bis-[3-brom-phenyl]-äthylenglykol, symm. 3,3'-Dibrom-benzpinakon**  $C_{26}H_{20}O_2Br_2 = [-C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4Br)]_2$ . *B.* Bei der Reduktion von 3-Brom-benzophenon durch Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung oder von Zinkstaub und Essigsäure (KOOPAL, *R.* 34, 162). — Nadelchen (aus Petroläther). *F:* 147°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° [3-Brom-phenyl]-[3-brom-triphenylmethyl]-keton (*K.*, *R.* 34, 172).

**$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\alpha,\beta$ -bis-[4-brom-phenyl]-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -bis-[4-brom-phenyl]-äthylenglykol, symm. 4,4'-Dibrom-benzpinakon  $C_{26}H_{20}O_4Br_2 = [-C(OH)(C_6H_4)(C_6H_4Br)]_2$ .** B. Bei der Reduktion von 4-Brom-benzophenon durch Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung oder von Zinkstaub und Essigsäure (MONTAGNE, R. 39, 153). In geringer Ausbeute bei der Reduktion von 4-Brom-benzophenon mit Aluminium-amalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, R. 38, 117). — Krystalle (aus Benzol). F: 170° (C.), ca. 178° (Zers.) (M.). 100 cm<sup>3</sup> 80%iger Alkohol lösen bei 25° 0,1 g (C., R. 38, 126). — Geschwindigkeit des Zerfalls in alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylat-Lösung bei 25°: C., R. 38, 128; BÖSEKEN, COHEN, C. 1915 I, 1377. Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° 40% Phenyl-[4,4'-dibrom-triphenylmethyl]-keton und ca. 60% [4-Brom-phenyl]-[4-brom-triphenylmethyl]-keton, nachgewiesen durch die Bildung von p-Brom-benzoesäure bei der Alkalisplaltung (M.).

**$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\alpha,\beta$ -bis-[4-jod-phenyl]-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -bis-[4-jod-phenyl]-äthylenglykol, symm. 4,4'-Dijod-benzpinakon  $C_{26}H_{20}O_4I_2 = [-C(OH)(C_6H_4)(C_6H_4I)]_2$ .** B. Bei der Reduktion von 4-Jod-benzophenon mit Zinkstaub und Essigsäure (KOOPAL, R. 34, 164). — Nadelchen (aus Benzol + Petroläther). F: ca. 171° bis 172°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° und folgenden Verseifen mit alkoh. Kalilauge äquivalente Mengen Benzoessäure und 4-Jod-benzoesäure.

**2.  $\alpha$ -Oxy-2-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-triphenylmethan, 2-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-triphenylcarbinol  $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  (S. 1058).** B. Aus o-Phthalaldehydsäure und Phenylmagnesiumbromid in Anisol bei 160° (SIMONIS, REMMERT, B. 48, 206). — F: 156,5°. — Gibt mit HBr in Eisessig unter Kühlung 2-[ $\alpha$ -Brom-benzyl]-triphenylcarbinol, beim Erwärmen 9.10-Diphenyl-anthracen.

**$\alpha$ -Oxy-2-[ $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-triphenylmethan, 2-[ $\alpha$ -Acetoxy-benzyl]-triphenylcarbinol  $C_{28}H_{24}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ .** B. Aus 2-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SIMONIS, REMMERT, B. 48, 207). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 130°.

**3.  $\alpha$ -Oxy-3-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-triphenylmethan, 3-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol  $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .** B. Aus Isophthalaldehydsäure und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Anisol (SIMONIS, REMMERT, B. 48, 211). — Krystalle (aus Benzol). F: 144°. — Liefert mit HBr in Eisessig im Dunkeln 3-[ $\alpha$ -Brom-benzyl]-triphenylbrommethan.

**Diacetat  $C_{30}H_{26}O_4 = (C_6H_5)_2C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ .** Krystalle (aus Alkohol). F: 106° (SIMONIS, REMMERT, B. 48, 211).

**4.  $\alpha$ -Oxy-4-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-triphenylmethan, 4-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol  $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .** B. Aus Terephthalaldehydsäure und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Anisol, neben anderen Produkten (SIMONIS, REMMERT, B. 48, 212). — Amorph. F: 210°. — Liefert mit HBr in Eisessig im Dunkeln 4-[ $\alpha$ -Brom-benzyl]-triphenylbrommethan.

**Diphenyläther  $C_{26}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(O \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$ .** B. In geringer Menge bei der Reduktion von Benzpinakon-diphenyläther mit Zinkstaub und siedendem Eisessig (WIELAND, B. 44, 2553). — Nadeln (aus Eisessig). F: 198°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Aufbewahren gelb.

## 5. Dioxy-Verbindungen $C_{27}H_{24}O_2$ .

**1.  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetraphenyl-propan,  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Triphenyl- $\alpha'$ -benzyl-äthylenglykol  $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .** B. Beim Erwärmen von m-Phenylbenzol mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther (ORECHOW, Bl. [4] 25, 180). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. — Gibt beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure Benzyltriphenylmethyl-keton.

**2.  $\alpha,\gamma$ -Dioxy- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetraphenyl-propan,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraphenyl-tri-methylenglykol  $C_{27}H_{24}O_2 = CH_2[C(C_6H_5)_2, OH]_2$ .** B. Aus Malonsäuredimethylester und überschüssigem  $C_6H_5 \cdot MgBr$  (VORLÄNDER, SIEBERT, B. 39, 1035). Aus  $\beta$ -Oxy- $\beta,\beta$ -diphenylpropionsäureäthylester und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  bei 0° (BERBERIANU, C. 1913 II, 767). — Prismen (aus Äther). F: 119° (V., S.; B.). Krystalle (aus Alkohol) mit 1 Mol Krystallalkohol; F: 104°; wird bei 105—110° alkoholfrei (B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser (B.).



3. **4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-tetraphenylmethan**  $C_{27}H_{21}O_2 = (C_6H_5)_2C(C_6H_5)(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus Benzophenonchlorid und o-Kresol beim mehrwöchigen Aufbewahren oder dreitägigen Erwärmen auf dem Wasserbad (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* **38**, 1588). — Krystalle (aus Benzol, Alkohol, Essigsäure oder Toluol). F: 190°. Sehr leicht löslich.

4. **2-[ $\alpha$ -Oxy-4-methyl-benzyl]-triphenylcarbinol**  $C_{27}H_{21}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von überschüssigem  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf p-Tolyl-phthalid in siedendem Benzol + Äther (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] **23**, 378). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert in Benzol bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 50° 9-Phenyl-10-p-tolyl-anthracen. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig auf 100° entsteht 2,2-Diphenyl-5-p-tolyl-3,4-benzo-2,5-dihydro-furan.

## 6. Dioxy-Verbindungen $C_{28}H_{26}O_2$ .

1.  **$\beta,\gamma$ -Dioxy- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraphenyl-butan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -dibenzyl-äthylenglykol**  $C_{28}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

a) Hochschmelzende Form, „ $\alpha$ -Desoxybenzoinpinakon“ (*S.* 1059). B. Bei monatelanger Belichtung von Desoxybenzoin in Alkohol (neben „ $\beta$ -Desoxybenzoinpinakon“) (PATERNO, *G.* **44** I, 159; COHEN, *C.* **1916** II, 655) oder in Toluol bzw. Äthylbenzol (P.). Entsteht neben „ $\beta$ -Desoxybenzoinpinakon“ bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Benzil in Äther (ORECHOW, *B.* **47**, 91 Anm.; *Ж.* **48**, 441; *C.* **1923** I, 1501). Aus einem Gemisch von „ $\alpha$ - und „ $\beta$ -Desoxybenzoinpinakon“ wird das  $\beta$ -Isomere durch Extraktion mit siedendem Alkohol entfernt (O.). — F: 215–216° (C.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraphenyl- $\alpha,\gamma$ -butadien (O., *B.* **47**, 91; *Ж.* **48**, 443).

b) Niederschmelzende Form, „ $\beta$ -Desoxybenzoinpinakon“ (*S.* 1059). B. und Isolierung s. o. bei der hochschmelzenden Form. — F: 172–173° (COHEN, *C.* **1916** II, 655). — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraphenyl- $\alpha,\gamma$ -butadien (ORECHOW, *B.* **47**, 91; *Ж.* **48**, 443).

2.  **$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\alpha,\beta$ -di-o-tolyl-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -di-o-tolyl-äthylenglykol, symm. 2,2'-Dimethyl-benzpinakon**  $C_{28}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von 2-Methyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* **38**, 118). — F: 163°. Fast unlöslich in 80%igem Alkohol.

3.  **$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\alpha,\beta$ -di-m-tolyl-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -di-m-tolyl-äthylenglykol, symm. 3,3'-Dimethyl-benzpinakon**  $C_{28}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von 3-Methyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* **38**, 118). — F: 148°. Unlöslich in 80%igem Alkohol.

4.  **$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\alpha,\beta$ -di-p-tolyl-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -di-p-tolyl-äthylenglykol, symm. 4,4'-Dimethyl-benzpinakon**  $C_{28}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (*S.* 1060). B. Bei der Reduktion von 4-Methyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* **38**, 110). — F: 164° bis 165°. 100 cm<sup>3</sup> 80%iger Alkohol lösen bei 25° 0,05 g. — Geschwindigkeit des Zerfalls in alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylat-Lösung bei 25°: C., *R.* **38**, 128; BÖESEKEN, COHEN, *C.* **1915** I, 1377.

**$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -bis-[2-chlor-phenyl]- $\alpha,\beta$ -di-p-tolyl-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Bis-[2-chlor-phenyl]- $\alpha,\alpha'$ -di-p-tolyl-äthylenglykol**  $C_{28}H_{24}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_4Cl)(OH) \cdot C(C_6H_4Cl)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von 2'-Chlor-4-methyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* **38**, 117). — F: 175–176°. Sehr wenig löslich in 80%igem Alkohol. — Geschwindigkeit des Zerfalls in alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylat-Lösung bei 25°: C., *R.* **38**, 128; BÖESEKEN, COHEN, *C.* **1915** I, 1377.

**$\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha,\beta$ -di-p-tolyl-äthan,  $\alpha,\alpha'$ -Bis-[4-chlor-phenyl]- $\alpha,\alpha'$ -di-p-tolyl-äthylenglykol**  $C_{28}H_{24}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_4Cl)(OH) \cdot C(C_6H_4Cl)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von 4'-Chlor-4-methyl-benzophenon mit Zinkstaub und Alkohol + Essigsäure (COHEN, *R.* **38**, 117). — F: 178°. Sehr wenig löslich in 80%igem Alkohol. — Wird durch 0,001 n-alkoholisch-ätherische Kaliumäthylat-Lösung bei 25° sehr rasch gespalten (C., *R.* **38**, 128; BÖESEKEN, COHEN, *C.* **1915** I, 1377).

7. **4,4'-Dimethyl-2'-[ $\alpha$ -oxy-4-methyl-benzyl]-triphenylcarbinol**  $C_{29}H_{28}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von p-Tolyl-magnesiumbromid auf p-Tolyl-phthalid in siedendem Benzol + Äther (GUYOT,

VALLETTE, A. *ch.* [8] 23, 393). — Prismen. F: 138°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer löslich in Alkohol. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 2-Methyl-9,10-di-p-tolyl-anthracen.

## 8. Dioxy-Verbindungen $C_{30}H_{30}O_2$ .

1. *a,ξ-Dioxy-a.a.ξ.ξ-tetraphenyl-hexan*  $C_{30}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Adipinsäurediäthylester und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Äther (BOUVET, *Bl.* [4] 17, 208). — Krystalle (aus Alkohol). F: 211,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Toluol und Pyridin, unlöslich in Wasser. — Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine orangerote Färbung. Gibt beim Erhitzen mit Eisessig oder mit Eisessig + konz. Salzsäure *a.a.ξ.ξ-Tetraphenyl-α.s-hexadien*.

2. *α,β-Dioxy-α.α.β.β-tetra-p-tolyl-äthan, Tetra-p-tolyl-äthylenglykol, 4.4'.4''.4'''-Tetramethyl-benzpinakon*  $C_{30}H_{30}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Bei der Reduktion von 4.4'-Dimethyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* 38, 119, 123). — F: 180—181°. 100 cm<sup>3</sup> 80%iger Alkohol lösen bei 25° 0,04 g. — Geschwindigkeit des Zerfalls in alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylat-Lösung bei 25°: C., *R.* 38, 128; BÖESEKEN, COHEN, *C.* 1915 I, 1377.

## 9. Dioxy-Verbindungen $C_{34}H_{38}O_2$ .

1. *β,η-Dioxy-α.δ-diphenyl-β,η-dibenzyl-octan, α,ξ-Dioxy-a.a.ξ.ξ-tetra-benzyl-hexan*  $C_{34}H_{38}O_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Adipinsäurediäthylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (BOUVET, *Bl.* [4] 17, 214). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 181,5—182°. Löslich in Aceton, weniger löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure Gelbfärbung.

2. *α,β-Dioxy-α.α.β.β-tetrakis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthan, Tetrakis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthylenglykol, Oktamethyl-benzpinakon*  $C_{34}H_{38}O_2 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2C(OH) \cdot (HO)C[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ . B. Bei der Reduktion von 2.4.2'.4'-Tetramethyl-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* 38, 119). — F: 160°. Fast unlöslich in Alkohol.

## 16. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$ .

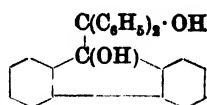
### 1. Dioxy-Verbindungen $C_{26}H_{20}O_2$ .

1. *α,α-Diphenyl-β,β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylen, asymm. 4.4'-Dioxy-tetraphenyläthylen*  $C_{26}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ .

*α,α-Diphenyl-β,β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen*  $C_{28}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$ . B. Aus 4.4'-Dimethoxy-benzophenon und Diphenylketen-Chinolin bei 150° (STAUDINGER, KON, *A.* 384, 101). — Nadeln (aus Essigester). F: 159—160°.

2. *9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen*  $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} <C(C_6H_5)(OH) \\ <C(C_6H_5)(OH)> \end{matrix} \cdot C_6H_4$  (*S.* 1061). B. Beim Schütteln von Anthrachinon mit 5 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOVACHE, *A. ch.* [9] 10, 227). — Nadeln (aus Methanol) mit 2 Mol Methanol; Prismen (aus Essigester) mit 1 Mol Essigester. — Wird von warmer, alkalischer  $Na_2S_2O_4$ -Lösung nicht reduziert (Trennung von Anthrachinon). Liefert beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure und Natriumformiat quantitativ 9.10-Diphenyl-anthracen; beim Kochen mit Ameisensäure allein entsteht außerdem noch in geringer Menge eine Verbindung  $C_{26}H_{18}O_2$  (Blättchen; F: 158°).

3. *9-Oxy-9-[α-oxy-benzhydryl]-fluoren, α,α-Diphenyl-α'.α'-diphenylen-äthylenglykol*  $C_{26}H_{20}O_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (MEERWEIN, *A.* 396, 244). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160—162°. Leicht löslich in Äther und Eisessig in der Kälte, in Ligroin, Benzol, Alkohol und  $CCl_4$  in der Wärme. — Zerfällt beim Erhitzen auf 210—220° oder beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge in Benzophenon und Fluorenol. Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure 10-Oxo-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-phenanthren.



**2. 9.10-Dioxy-9-phenyl-10-p-tolyl-9.10-dihydro-anthracen**  $C_{27}H_{22}O_2 =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)(OH) \\ \diagdown C(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \end{array} C_6H_4$ . B. Bei der Oxydation von 9-Phenyl-10-p-tolyl-anthracen mit  $Na_2Cr_2O_7$  in Essigsäure (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] **23**, 382). — Krystallalkohol enthaltende Nadeln (aus Alkohol), die an der Luft verwittern. Schmilzt alkoholfrei bei  $212^\circ$ . — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiver indigoblauer Farbe. Liefert mit Kaliumjodid das Ausgangsmaterial zurück.

**10-Oxy-9-äthoxy-9-phenyl-10-p-tolyl-9.10-dihydro-anthracen**  $C_{29}H_{26}O_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5) \\ \diagdown C(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \end{array} C_6H_4$ . B. Aus ms-Äthoxy-ms-phenyl-anthron und p-Tolylmagnesiumbromid (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] **23**, 383). — Krystalle. F:  $199^\circ$ . Löslich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig 9-Phenyl-10-p-tolyl-anthracen.

**3. 9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-di-p-tolyl-9.10-dihydro-anthracen**

$C_{29}H_{26}O_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \\ \diagdown C(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \end{array} C_6H_3 \cdot CH_3$ . B. Durch Oxydation von 2-Methyl-9.10-di-p-tolyl-anthracen mit  $Na_2Cr_2O_7$  in Essigsäure (GUYOT, VALLETTE, *A. ch.* [8] **23**, 394). Aus 2-Methyl-anthrachinon und überschüssigem p-Tolylmagnesiumbromid (G., V.). — Krystallalkohol enthaltende, leicht verwitternde Prismen. Schmilzt alkoholfrei bei  $207^\circ$ . — Löslich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe. Liefert bei der Einw. von sauren Reduktionsmitteln das Ausgangsmaterial zurück. Macht in essigsaurer Lösung aus Kaliumjodid Jod frei.

**4. 9.10-Dioxy-1-methyl-7-isopropyl-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-phenanthren, Dioxy-diphenyl-dihydro-reten**  $C_{30}H_{28}O_2 =$   
 $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3 \cdot C(C_6H_5) \cdot OH$

$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C(C_6H_5) \cdot OH$ . B. Aus Retenchinon und Phenylmagnesiumbromid in Äther (HEIDUSCHKA, GRIMM, *Ar.* **248**, 100; **250**, 37). — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F:  $173-174^\circ$ . Löslich in  $CS_2$ , Aceton, Benzol, heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen in Gelbbraun übergeht. Löslich in rauchender Salpetersäure mit gelber Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub in geringer Ausbeute Diphenylreten. Liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,95) und rotem Phosphor auf  $200-260^\circ$  Diphenyl-hexahydroreten, bei mehrtägigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,97) und rotem Phosphor im Rohr auf  $260-300^\circ$  Dodekahydroreten. Liefert mit Chlor oder Brom amorphe Produkte. Gibt beim Erwärmen mit Säuren, Acetylchlorid oder Anilinhydrochlorid und Eisessig die Verbindung  $C_{30}H_{26}O$  (s. u.).

Verbindung  $C_{30}H_{28}O$ . B. Beim Erhitzen von Dioxy-diphenyl-dihydro-reten mit Säuren, Acetylchlorid oder Anilinhydrochlorid und Eisessig (HEIDUSCHKA, GRIMM, *Ar.* **250**, 38). — Nadeln (aus Alkohol und Aceton). F:  $143-144^\circ$ . — Einw. von alkoh. Kalilauge: H., G.

**5. Dioxy-Verbindungen**  $C_{32}H_{32}O_2$ .

**1. 9.10-Dioxy-1-methyl-7-isopropyl-9.10-dibenzyl-9.10-dihydro-phenanthren, Dioxy-dibenzyl-dihydro-reten**  $C_{32}H_{32}O_2 =$

$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$   
 $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$ . B. Aus Retenchinon und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (HEIDUSCHKA, GRIMM, *Ar.* **250**, 42). — Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F:  $200^\circ$  bis  $201^\circ$ . Löslich in heißem Alkohol, Äther und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

**2. 9.10-Dioxy-1-methyl-7-isopropyl-9.10-di-p-tolyl-9.10-dihydro-phenanthren, Dioxy-di-p-tolyl-dihydro-reten**  $C_{32}H_{32}O_2 =$

$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$   
 $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$ . B. Aus Retenchinon und p-Tolylmagnesiumbromid in Äther (HEIDUSCHKA, GRIMM, *Ar.* **250**, 41). — Tafeln (aus Alkohol und Aceton). F:  $203^\circ$ . Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen verschwindet. — Gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid die Verbindung  $C_{32}H_{30}O$  (S. 528). Bei der Einw. von Chlor und Brom entstehen amorphe Produkte.

Verbindung  $C_{33}H_{30}O$ . B. Aus Dioxy-di-p-tolyl-dihydro-reten beim Erhitzen mit Acetylchlorid (HEIDUSCHKA, GRIMM, *Ar.* 250, 41). — Täfelchen (aus Alkohol und Aceton). F: 152° bis 154°. Löslich in Äther, Aceton, Eisessig und heißem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

## 17. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$ .

### 1. Dioxy-Verbindungen $C_{26}H_{18}O_2$ .

1. *1.2-Dioxy-9.10-diphenyl-anthracen*  $C_{26}H_{18}O_2 = C_6H_4 \begin{Bmatrix} C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5) \end{Bmatrix} C_6H_4(OH)_2$ .

Dimethyläther  $C_{28}H_{22}O_3 = C_6H_4 \begin{Bmatrix} C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5) \end{Bmatrix} C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 5.6-Dimethoxy-2-[a-oxy-benzyl]-triphenylcarbinol in Chloroform durch Einw. von konz. Schwefelsäure (SIMONIS, REMMERT, *B.* 48, 210). — Blättchen (aus Methanol). F: 167°. Löslich in Benzol, weniger löslich in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig 3.4-Dimethoxy-1.2-dibenzoyl-benzol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

2. *9.9'-Dioxy-difluorenyl-(9.9')*  $C_{30}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C(OH) \cdot (HO)C \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}$ .

2.2'-Dibrom-9.9'-diacetoxy-difluorenyl-(9.9')  $C_{30}H_{20}O_4Br_2 = \begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_4 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot (CH_3 \cdot CO \cdot O)C \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_4 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen von 2.9.2'.9'-Tetrabrom-difluorenyl-(9.9') mit Silberacetat in Benzol (J. SCHMIDT, WAGNER, *A.* 387, 155). — Krystalle (aus Eisessig). F: 285°.

2. [2-Oxy-phenyl]-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol  $C_{27}H_{20}O_2 = (C_{10}H_7)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus Salicylsäuremethylester und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther (KAUFFMANN, EGNER, *B.* 46, 3784). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140—141° (Zers.). Löslich in Aceton, weniger löslich in Benzol und  $CCl_4$ , sehr wenig löslich in Ligroin. — Geht beim Umkrystallisieren aus Benzol + Ligroin in 9- $\alpha$ -Naphthyl-1.2-benzo-xanthen über. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe.

[2-Methoxy-phenyl]-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol  $C_{29}H_{22}O_3 = (C_{10}H_7)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus [2-Oxy-phenyl]-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol und Dimethylsulfat in Natronlauge (KAUFFMANN, EGNER, *B.* 46, 3784). — Krystalle (aus Alkohol). F: 233°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

### 3. Oxy-Verbindungen $C_{28}H_{22}O_2$ .

1.  *$\alpha,\delta$ -Dioxy- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetraphenyl- $\beta$ -butin, Bis-[a-oxy-benzhydryl]-acetylen*  $C_{28}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C \equiv C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Benzophenon und Acetylendimagnesiumbromid (DUFONT, *C. r.* 150, 1524; *A. ch.* [8] 30, 498). — Krystalle (aus Toluol oder Chloroform). F: 193° (D.). — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ -Lösung bei 0° Diphenylglykolsäure, Oxalsäure und Benzophenon (D., *C. r.* 150, 1524; *A. ch.* [8] 30, 533). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbgrüne Färbung (D., *C. r.* 158, 716; SALKIND, *Ж.* 46, 898; *C.* 1015 I, 933).

2. [2-Oxy-3-methyl-phenyl]-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol  $C_{28}H_{22}O_2 = (C_{10}H_7)_2C(OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäuremethylester und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid (BERLITZER, *M.* 36, 201). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 214° (Gelbfärbung). Ziemlich löslich in Chloroform, Äther und Benzol, sonst schwer löslich.

3. [6-Oxy-3-methyl-phenyl]-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol  $C_{28}H_{22}O_2 = (C_{10}H_7)_2C(OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus 6-Oxy-3-methyl-benzoesäuremethylester und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther (BERLITZER, *M.* 36, 208). — Mikroskopische Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 184° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen werden beim Aufbewahren an der Luft rotbraun.

4. *Dioxy-diphenyl-diphensuccindan*  $C_{30}H_{22}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 & -CH- & C(OH) \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 & \diagdown & \diagup \\ & C(OH) & -CH- & C_6H_5 \end{matrix}$ .

B. Aus Diphensuccindon und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (BRAND, *B.* 45, 3074). — Nadeln (aus Eisessig). F: 232—234° (Zers.). Löslich in heißem Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol. — Gibt bei der Einw. von Ameisensäure in siedendem Eisessig Diphenyl-diphensuccindadien (Ergw. Bd. V, S. 386).

5. **9.9'-Dioxy-9.10.9'.10'-tetrahydro-[di-anthranyl-(9.9')]**, „*Anthrapinakon*“  $C_{28}H_{22}O_2 = \left[ \begin{array}{c} H_2C \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5 \end{array} \right]_2 C(OH)-$  (S. 1065). Liefert beim Erhitzen mit Ammoniumpersulfat in Essigsäure Anthrachinon (ECKERT, HOFMANN, M. 36, 503).

4. **Bis-[1-oxy-1-phenyl-hydrinden]-2.2'-spiran**  $C_{28}H_{24}O_2 =$   
 $C_6H_5 \diagdown C(CH_3)(OH) \diagup C(CH_3)(OH) \diagdown C_6H_5$ . B. Aus Bis-[hydrindon-(1)]-2.2'-spiran und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther + Benzol (LEUCHS, LOCK, B. 48, 1438). — Prismen mit 3 H<sub>2</sub>O (aus Alkohol); F: 125—130°; erstarrt wieder und schmilzt dann bei 162—164°. Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Benzol); sintert von 130° an, F: ca. 149° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, sehr wenig in warmem Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid das Anhydrid  $C_{28}H_{22}O$  (Syst. No. 2377).

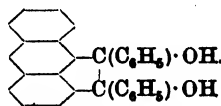
5. **Dioxy-di-p-tolyl-diphensuccindan**  $C_{30}H_{26}O_2 =$   
 $C_6H_4-CH-C(OH)-C_6H_4-CH_3$ . B. Aus Diphensuccindon und p-Tolylmagnesiumbromid in Benzol + Äther (BRAND, B. 45, 3076). — Krystalle (aus Essigester). F: 248—250° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit Ameisensäure und Eisessig Di-p-tolyl-diphensuccindadien (Ergw. Bd. V, S. 386).

6. **Bis-[1-oxy-1-benzyl-hydrinden]-2.2'-spiran**  $C_{31}H_{28}O_2 =$   
 $C_6H_5 \diagdown C(CH_2-C_6H_5)(OH) \diagup C(CH_2-C_6H_5)(OH) \diagdown C_6H_5$ . B. Aus Bis-[hydrindon-(1)]-2.2'-spiran und Benzylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol (LEUCHS, LOCK, B. 48, 1437). — Krystalle mit 3 H<sub>2</sub>O (aus Benzol). Zersetzt sich von 132° an; ist bei 167—169° geschmolzen. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und heißem Eisessig, ziemlich in Äther; 1 g löst sich in 20 g heißem Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid das Anhydrid  $C_{31}H_{26}O$  (Syst. No. 2377).

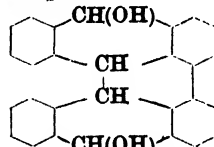
## 18. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2$ .

### 1. Dioxy-Verbindungen $C_{28}H_{20}O_2$ .

1. **1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-3.4-benzo-acenaphthen**  $C_{28}H_{20}O_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3.4-Benzo-acenaphthenchinon und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (LIEBERMANN, ZSUFFA, B. 44, 855). — Hellgelbe Nadelchen (aus Benzol + Ligroin). F: ca. 160—162°. — Gibt in siedendem Eisessig mit rauchender Salzsäure 2 (oder 1)-Oxo-1.1 (oder 2.2)-diphenyl-3.4-benzo-acenaphthen.



2. **Verbindung**  $C_{28}H_{20}O_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Helianthron (Syst. No. 692; s. a. Verbindung  $C_{28}H_{14}O_2$ , Hptw. Bd. VII, S. 849) beim 30-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und Zinkstaub und nachfolgenden Verseifen mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (POTSCHWATZSCHKEG, B. 43, 1747). — Dunkelbraun. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, sehr wenig in heißem Chloroform und Benzol mit brauner Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bei 200° in Braun umschlägt. — Spaltet beim Erhitzen im Wasserstoffstrom Wasserstoff ab.



2. **Dioxy-diphenyltruxan**  $C_{30}H_{24}O_2 =$   
 $C_6H_4-CH-C(OH)-C_6H_5-CH-C(OH)-C_6H_5-CH_3$

a) **Präparat von Stoermer, Foerster**  $C_{30}H_{24}O_2 =$   
 $C_6H_5-CH-C(OH)-C_6H_5-CH-C(OH)-C_6H_5-CH_3$ . Zur Konfiguration vgl. St., F., B. 52, 1261. — B. Aus  $\alpha$ -oder  $\gamma$ -Diphenyltruxon (Syst. No. 691) durch Kochen mit Zinkamalgam und alkoh. Salz-

säure (St., F., B. 52, 1269). — Säulen (aus Aceton). F: 234,5°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Aceton, schwer löslich in Alkohol,  $CS_2$ , Eisessig und Petroläther. — Beständig gegen  $KMnO_4$ .

**Monoacetat**  $C_{32}H_{24}O_3 = C_{30}H_{22}(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei 3-stdg. Erhitzen von Dioxydiphenyltruxan mit Acetanhydrid und Pyridin (STOERMER, FORBSTER, B. 52, 1270). — Krystalle. F: 235—237°.

**Diacetat**  $C_{34}H_{26}O_4 = C_{30}H_{22}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Neben dem Monoacetat bei 16-stdg. Erhitzen von Dioxydiphenyltruxan mit Acetanhydrid und Pyridin (STOERMER, FORBSTER, B. 52, 1270). — Krystalle (aus Alkohol). F: 215—216°. Leicht löslich in Benzol, Äther,  $CS_2$ , schwerer in Alkohol, Aceton und Petroläther.

b) **Präparat von de Fazi**  $C_{30}H_{24}O_2 = \begin{array}{c} C_6H_4 - C(C_6H_5) \cdot CH - CH \cdot OH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH(OH) \cdot CH - C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \end{array}$ . Zur Konfiguration vgl. DE FAZI, G. 49 II, 258. — B. Durch Reduktion von  $\alpha$ -Diphenyltruxon (Syst. No. 691) mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in eisigsaurer Lösung (DE FAZI, G. 49 II, 262). — Schuppen (aus Alkohol). Ist bei 275° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Essigsäure.

## 19. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2$ .

### 1. Dioxy-Verbindungen $C_{28}H_{18}O_2$ .

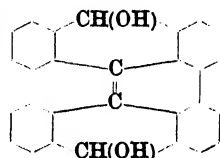
#### 1. 10.10'-Dioxy-dianthranyl-(9,9'), Bis-[10-oxy-anthranyl-(9)],

**Dianthranol**  $C_{28}H_{18}O_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} | \\ C \\ | \\ C(OH) \end{array} C_6H_4 \quad C_6H_4 \begin{array}{c} | \\ C \\ | \\ C(OH) \end{array} C_6H_4$  s. bei

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} C_6H_4 \quad C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} C_6H_4$ , Syst. No. 690.

**Diacetat**  $C_{32}H_{22}O_4 = C_{28}H_{18}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (S. 1066). B. Bei der Belichtung von Dianthranyl-(9,9')-chinon-(10.10') (Syst. No. 691) in siedendem Acetanhydrid (H. MEYER, BONDY, ECKERT, M. 33, 1463). Durch Oxydation von Dianthranyl in Eisessig mit  $PbO_2$  bei 50—70° (ECKERT, HOFMANN, M. 36, 501). — F: 284° (E., H.). — Verhalten beim Belichten: M., B., E.

2. **Verbindung**  $C_{28}H_{18}O_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Helianthron (Syst. No. 692; s. a. Verbindung  $C_{28}H_{18}O_2$ , Hptw. Bd. VII, S. 849) bei 4-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und Zinkstaub und nachfolgendem Verseifen mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (POTSCHWAUSCHEG, B. 43, 1747). — Schwarzbraun. Leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol mit braunroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bei 240—260° in Braun übergeht.



### 2. Bis-[2-oxy-anthryl-(1)]-methan $C_{29}H_{20}O_2 =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} | \\ CH \\ | \\ CH \end{array} C_6H_2(OH) - CH_2 - (HO) C_6H_2 \begin{array}{c} | \\ CH \\ | \\ CH \end{array} C_6H_4$ . B. Aus 2-Oxy-anthracen und

Formaldehyd in alkoholisch-eisigsaurer Lösung in Gegenwart von Salzsäure oder in alkalischer Lösung (ULLMANN, URMÉNYI, B. 45, 2264). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 240—242° (corr.; Zers.). Löslich in Nitrobenzol, löslich in siedendem Toluol und Eisessig mit gelber Farbe; schwer löslich in siedendem Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter, in alkoh. Kalilauge mit gelber Farbe. — Gibt beim Kochen mit  $POCl_3$  und Xylol 1.2; 7.8-Dinaphtho-(2.3; 2'.3')-xanthen. Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak-Lösung auf 215—225° unter Druck 1.2; 7.8-Dinaphtho-(2.3; 2'.3')-acridin.

**Diacetat**  $C_{33}H_{24}O_4 = C_{29}H_{20}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Bis-[2-oxy-anthryl-(1)]-methan mit Essigsäureanhydrid (ULLMANN, URMÉNYI, B. 45, 2265). — Krystalle (aus Eisessig). F: 232° (corr.). Löslich in Eisessig und Benzol in der Wärme, unlöslich in Alkohol und Äther. — Gibt mit Chromsäure in Eisessig Bis-[2-acetoxy-anthrachinonyl-(1)]-methan.

### 3. Dioxy-Verbindungen $C_{22}H_{14}O_2$ .

1. **1.2-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-benzol,  $\omega,\omega'$ -Dioxy- $\omega,\omega,\omega',\omega'$ -tetraphenyl-o-xylol,  $\omega,\omega,\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-o-xylolenglykol**  $C_{22}H_{14}O_2 = HO \cdot (C_6H_5)_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Phthalophenon und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol

auf dem Wasserbade (SOHLENK, BRAUNS, B. 48, 727). — Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 108°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Geht bei der Einw. wasserentziehender Mittel, z. B. beim Kochen mit Eisessig, in 1.1.3.3-Tetraphenyl-phthalan über. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelorange gelb.

2. 1.3-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-benzol,  $\omega,\omega'$ -Dioxy- $\omega,\omega',\omega',\omega'$ -tetraphenyl-m-xytol,  $\omega,\omega',\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-m-xylylenglykol  $C_{22}H_{20}O_2 = HO \cdot (C_6H_5)_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Isophthalsäuredimethylester und Phenylmagnesiumbromid (STARK, GARBEN, B. 46, 663; SOHLENK, BRAUNS, B. 48, 667). — Krystalle (aus Ligroin). F: 112–113° (ST., G.). Hellgelbe Säulen (aus Eisessig) mit 1 Mol Eisessig; F: 88° (ST., G.). — Gibt in Eisessig mit HCl  $\omega,\omega',\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-m-xylylendichlorid (ST., G.; SCH., B.); reagiert analog mit HBr (ST., G.).

Dimethyläther  $C_{24}H_{20}O_2 = C_{22}H_{24}(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus  $\omega,\omega',\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-m-xylylendichlorid beim Kochen mit Methanol (STARK, GARBEN, B. 46, 2257). — Krystalle (aus Methanol). F: 103–104°.

Diäthyläther  $C_{26}H_{24}O_2 = C_{22}H_{24}(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus  $\omega,\omega',\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-m-xylylendichlorid beim Kochen mit absol. Alkohol (STARK, GARBEN, B. 46, 2256). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116–117°. Leicht löslich in Benzol, Ligroin, Äther, Aceton, Chloroform und CS<sub>2</sub>, schwer in Alkohol und Eisessig.

Diacetat  $C_{30}H_{30}O_4 = C_{22}H_{24}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus  $\omega,\omega',\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-m-xylylenglykol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (STARK, GARBEN, B. 46, 2257). — Nadeln (aus Eisessig). F: 90–91,5°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Alkoholen.

Dirhodanid  $C_{24}H_{20}N_2S_2 = C_{22}H_{24}(S \cdot CN)_2$ . B. Aus  $\omega,\omega',\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-m-xylylenglykol und Kaliumrhodanid in Eisessig in der Wärme (STARK, KLEBAHN, B. 47, 129). — Krystalle (aus Eisessig). F: 120–121°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Petroläther.

3. 1.4-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-benzol,  $\omega,\omega'$ -Dioxy- $\omega,\omega',\omega',\omega'$ -tetraphenyl-p-xytol,  $\omega,\omega',\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-p-xylylenglykol  $C_{22}H_{20}O_2 = HO \cdot (C_6H_5)_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$  (S. 1067). B. Durch Kochen von  $\omega,\omega',\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-p-xylylendichlorid mit verd. Natronlauge (STARK, GARBEN, B. 46, 2257). — Prismen (aus Eisessig) mit 1 Mol Eisessig; F: 168–169°; verliert das Krystall-Lösungsmittel im Vakuum bei 130–140° und schmilzt dann bei 171–171,5°.

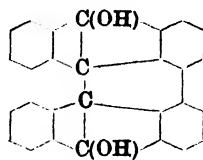
Dimethyläther  $C_{24}H_{20}O_2 = C_{22}H_{24}(O \cdot CH_3)_2$  (S. 1067). B. Aus  $\omega,\omega',\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-p-xylylendichlorid beim Kochen mit Methanol (STARK, GARBEN, B. 46, 2259). — F: 182–184°.

Diacetat  $C_{30}H_{30}O_4 = C_{22}H_{24}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus  $\omega,\omega',\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-p-xylylenglykol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (STARK, GARBEN, B. 46, 2258). — Krystalle (aus Eisessig). F: 203–204°. Ziemlich löslich in Benzol und Eisessig in der Wärme, schwer in Ligroin, Äther und Alkohol.

## 20. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_2$ .

### 1. Verbindung $C_{28}H_{16}O_2$ , s. nebenstehende Formel.

Diacetat  $C_{32}H_{20}O_4 = C_{28}H_{14}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Helianthron (Syst. No. 692; s. a. Verbindung  $C_{28}H_{16}O_2$ , Hptw. Bd. VII, S. 849) beim Söhlitteln mit Zinkstaub und Acetanhydrid bei Zimmertemperatur (POTSCHWAUSCHKE, B. 43, 1746). — Braunes Pulver. Löslich in Acetanhydrid und Chloroform mit rotbrauner Farbe. In konz. Schwefelsäure löslich mit grüner Farbe, die bei 200° in Blaugrün und dann in Violett übergeht. Die Lösung in heißer methylalkoholischer Kalilauge ist schmutziggelb.



2. 3-Oxy-2-[oxy-di- $\alpha$ -naphthyl-methyl]-naphthalin, Di-[naphthyl-(1)-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol  $C_{31}H_{22}O_2 = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot C(C_{10}H_7)_2 \cdot OH$ . B. Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (LAMMEZ, M. 36, 184). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). F: 187–188°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol und Benzol. — Die indigoblaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure violett und dann braun. Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid und POCl<sub>3</sub> Di-[naphthyl-(1)]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-chlor-methan.



Di-[naphthyl-(1)]-[3-acetoxy-naphthyl-(2)]-carbinol  $C_{32}H_{24}O_3 = C_{31}H_{26}(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Di-[naphthyl-(1)]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (LAMMER, M. 85, 185). — Prismen. F: 220°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Aceton.

3. 1-Phenyl-2,3-bis-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-cyclopropan  $C_{35}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH \\ \diagdown CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH \end{matrix}$ . B. Aus 1-Phenyl-2,3-dibenzoyl-cyclopropan und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KÖHLER, JONES, Am. Soc. 41, 1259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183°.

## 21. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-48}O_2$ .

$\alpha, \beta$ -Dioxy- $\alpha, \beta$ -diphenyl- $\alpha, \beta$ -di-naphthyl-(1)-Äthan,  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\alpha, \alpha'$ -di-naphthyl-(1)-Äthylenglykol  $C_{34}H_{26}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_{10}H_7$ . B. In geringer Menge bei der Reduktion von Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-keton mit Zinkstaub in kaltem Eisessig (COHEN, R. 38, 120). — F: 158° (Zers.). Sehr wenig löslich in 80%igem Alkohol.

## 22. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-44}O_2$ .

9,10-Dioxy-1-methyl-7-isopropyl-9,10-di- $\alpha$ -naphthyl-9,10-dihydro-phenanthren, Dioxy-di- $\alpha$ -naphthyl-dihydro-reten  $C_{38}H_{32}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_5 \cdot C(C_{10}H_7) \cdot OH$ . B. Aus Retenchinon und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther (HEIDUSCHKA, GRIMM, Ar. 250, 43). — Krystalle (aus Toluol). F: 217—218°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

Verbindung  $C_{38}H_{30}O$ . B. Beim Erhitzen von Dioxy-di- $\alpha$ -naphthyl-dihydro-reten mit Eisessig und 25%iger Salzsäure (HEIDUSCHKA, GRIMM, Ar. 250, 43). — Krystalle (aus Alkohol und Aceton). F: 188°. Löslich in heißem Alkohol und Äther.

## 23. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O_2$ .

Dioxy-Verbindungen  $C_{38}H_{30}O_2$ .

1. 3,3'-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-diphenyl,  $\omega, \omega'$ -Dioxy- $\omega, \omega, \omega', \omega'$ -tetraphenyl-*m, m*-ditolyl  $C_{38}H_{30}O_2 = HO \cdot (C_6H_5)_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Diphenyl-dicarbonensäure-(3,3')-dimethylester und Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther (SCHLENK, BRAUNS, B. 48, 724). — Prismen und Tafeln (aus Xylol). F: 183—184°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe. Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid und Benzol 3,3'-Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzhydryl]-diphenyl.

2. 4,4'-Bis-[ $\alpha$ -oxy-benzhydryl]-diphenyl,  $\omega, \omega'$ -Dioxy- $\omega, \omega, \omega', \omega'$ -tetraphenyl-*p, p*-ditolyl  $C_{38}H_{30}O_2 = HO \cdot (C_6H_5)_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$  (S. 1067). B. Aus 4,4'-Dibenzoyl-diphenyl und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (SCHLENK, BRAUNS, B. 48, 722). — Absorptionsspektrum in Eisessig-Schwefelsäure: SCH., B.

## 24. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-50}O_2$ .

$\alpha, \beta$ -Bis-[4-oxy-phenyl]- $\alpha, \beta$ -bis-diphenylen-Äthan, 9,9'-Bis-[4-oxy-phenyl]-difluorenyl-(9,9')  $C_{38}H_{26}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \diagdown \\ C_6H_4 \end{matrix} C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot (HO \cdot C_6H_4) \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C_6H_4$ .

9,9'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-difluorenyl-(9,9')  $C_{40}H_{30}O_2 = C_{28}H_{24}(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 9-Chlor-9-[4-methoxy-phenyl]-fluoren in Benzol beim Kochen mit Kupferpulver (SCHLENK, A. 394, 196). — Krystallpulver (aus Benzol). Schmilzt im offenen Röhrchen unter Zersetzung

zwischen 170° und 190° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, im geschlossenen Röhrchen in  $CO_2$ -Atmosphäre bei 227—230°. Schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Die Lösungen färben sich beim Erhitzen in  $CO_2$ -Atmosphäre braun und werden beim Erkalten wieder farblos. Absorbiert in Lösung Luftsauerstoff unter Bildung von Bis-[9-(4-methoxy-phenyl)-fluorenyl-(9)]-peroxyd (S. 518).

## 25. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-54}O_2$ .

$\omega,\omega'$ -Dioxy- $\omega,\omega'$ -diphenyl- $\omega,\omega'$ -bis-diphenyl-p-xylol,  $\omega,\omega'$ -Diphenyl- $\omega,\omega'$ -bis-diphenyl-p-xylylenglykol  $C_{44}H_{34}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Aus 1.4-Bis-[4-phenyl-benzoyl]-benzol und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (SCHLENK, BRAUNS, B. 46, 4063). — Krystallinisches Pulver (aus Benzin). F: 105°. Leicht löslich in Benzol und Äther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. Gibt mit Chlorwasserstoff in Äther  $\omega,\omega'$ -Diphenyl- $\omega,\omega'$ -bis-diphenyl-p-xylylendichlorid.

## 26. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-66}O_2$ .

$\omega,\omega'$ -Dioxy- $\omega,\omega'$ -di- $\alpha$ -naphthyl- $\omega,\omega'$ -bis-diphenyl-p-xylol,  $\omega,\omega'$ -Di- $\alpha$ -naphthyl- $\omega,\omega'$ -bis-diphenyl-p-xylylenglykol  $C_{52}H_{38}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_{10}H_7)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C(C_{10}H_7)(OH) \cdot C_6H_5$ . B. Aus 1.4-Bis-[4-phenyl-benzoyl]-benzol und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (SCHLENK, BRAUNS, B. 46, 4064). — Krystallinisches Pulver (aus Benzol + Gasolin). Leicht löslich in Äther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. Gibt mit Chlorwasserstoff in Äther + Benzol  $\omega,\omega'$ -Di- $\alpha$ -naphthyl- $\omega,\omega'$ -bis-diphenyl-p-xylylendichlorid.

## 27. Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-78}O_2$ .

$\omega,\omega'$ -Dioxy- $\omega,\omega,\omega',\omega'$ -tetrakis-diphenyl-p-p-ditolyl  $C_{62}H_{46}O_2 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$ . B. Aus Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester und Diphenylmagnesiumjodid in Äther + Benzol (SCHLENK, B. 46, 1481; SCH., BRAUNS, B. 48, 720). — Nadeln (aus Xylol). F: etwas oberhalb 290° (SCH., B.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; Absorptionsspektrum dieser Lösung: SCH., B. Gibt mit Chlorwasserstoff und Acetylchlorid in siedendem Xylol  $\omega,\omega'$ -Dichlor- $\omega,\omega,\omega',\omega'$ -tetrakis-diphenyl-p-p-ditolyl (SCH., B.).

# C. Trioxy-Verbindungen.

## 1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_3$ .

### 1. Trioxy-Verbindungen $C_6H_{12}O_3$ .

1. **Cyclohexantriol - (1.2.3), Hexahydropyrogallol**  $C_6H_{12}O_3 =$   
 $H_2C \begin{array}{c} \text{CH(OH) \cdot CH(OH)} \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH \cdot OH (vgl. S. 1068).}$

a) **Cyclohexantriol - (1.2.3)**  $C_6H_{12}O_3 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH(OH) \cdot CH(OH)} \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH \cdot OH vom}$   
**Schmelzpunkt 124°.** B. Entsteht durch Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf den 1-Äthyläther des Cyclohexantriols-(1.2.3) [aus dem Äthyläther des Cyclohexen-(1-ols-3)] als einziges Produkt, im Gemisch mit viel Cyclohexantriol-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 108° durch Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf den 1-Äthyläther des Cyclohexantriols-(1.2.3) (aus 3-Äthoxy-1.2-oxido-cyclohexan) (BRUNEL, C. r. 150, 987). — Tafeln (aus Essigester). F: 124°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in heißem Essigester, unlöslich in Benzol.

1-Äthyläther  $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Äthyläther des Cyclohexen-(1)-ols-(3) und kalter verdünnter Permanganat-Lösung (BRUNEL, C. r. 150, 988). — Sirup. — Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure ausschließlich Cyclohexantriol-(1.2.3) vom Schmelzpunkt  $124^\circ$ .

Triacetat  $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_9(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . Sirup. Krystallisiert nicht bis  $-15^\circ$  (BRUNEL, C. r. 150, 988). Löslich in Alkohol und Chloroform.

b) Cyclohexantriol - (1.2.3)  $C_6H_{12}O_3 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH(OH) \cdot CH(OH)} \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} > CH \cdot OH$  vom Schmelzpunkt  $108^\circ$ . B. Beim Erhitzen des 1-Äthyläthers des Cyclohexantriols-(1.2.3) (aus 3-Äthoxy-1.2-oxido-cyclohexan) mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf  $70^\circ$ , neben wenig Cyclohexantriol-(1.2.3) vom Schmelzpunkt  $124^\circ$ ; die Trennung erfolgt über die Triacetate bzw. Tribenzoate (BRUNEL, C. r. 150, 987). — Nadeln (aus Essigester). F:  $108^\circ$ . Verdampft etwas oberhalb des Schmelzpunktes. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol.

1-Äthyläther  $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 3-Äthoxy-1.2-oxido-cyclohexan mit Wasser im Rohr auf  $100^\circ$  (BRUNEL, C. r. 150, 987). — Ölige Flüssigkeit. Kp<sub>30</sub>:  $148-149^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf  $70^\circ$  die beiden Cyclohexantriols-(1.2.3) vom Schmelzpunkt  $108^\circ$  und  $124^\circ$ , und zwar vorwiegend ersteres.

Triacetat  $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_9(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . Prismen. F:  $126^\circ$  (BRUNEL, C. r. 150, 989). Verdampft etwas oberhalb des Schmelzpunktes. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester.

2. Derivat eines Cyclohexantriols  $C_6H_{12}O_3 = C_6H_9(OH)_3$ , dessen Hydroxylstellung unbekannt ist.

Triacetat eines Tribromcyclohexantriols  $C_{12}H_{15}O_6Br_3 = C_6H_6Br_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Inosit mit Acetyl bromid im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$  (GRIFFIN, NELSON, Am. Soc. 37, 1558). — Mikroskopische Platten (aus Benzol). F:  $190^\circ$ . Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin.

## 2. 1-[ $\beta$ -Dioxy-propyl]-cyclohexanol-(1) $C_8H_{16}O_3 =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei der Oxydation von 1-Allyl-cyclohexanol-(1) mit verd.  $KMnO_4$ -Lösung (SAIZEW, Ж. 44, 1017; C. 1913 I, 23; MAZUREWITSCH, Ж. 46, 35; C. 1914 I, 1999). — Nadeln (aus Benzol). Löslich in Wasser, schwer löslich in Äther (S.).

## 3. Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_{20}O_3$ .

1. 1-Methyl-3-[ $\beta$ -dioxy-propyl]-cyclohexanol-(3)  $C_{10}H_{20}O_3 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_2 \end{array} > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei der Oxydation von 1-Methyl-3-allyl-cyclohexanol-(3) mit verd.  $KMnO_4$ -Lösung (SAIZEW, Ж. 43, 347; C. 1911 I, 204). — Krystalle.

2. m-Menthantriol-(x.x.x), Silveglycerin  $C_{10}H_{20}O_3 = C_{10}H_{17}(OH)_3$  (vgl. S. 1068). B. Durch Oxydation von Silvepiperin (S. 40) mit verd.  $KMnO_4$ -Lösung bei  $0^\circ$  (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, Soc. 103, 1234; A. 399, 162). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F:  $105^\circ$ .

3. 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexandiol-(1.2) (?), p-Menthantriol-(1.2.8) (?)  $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot (HO)C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \end{array} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (?) (vgl. S. 1069). B. Aus 1-Chlor-p-menthandiol-(2.8) (?) (S. 375) bei der Einw. von Kalilauge (SZAWIŃSKI, C. 1918 I, 920). — F:  $118-118,5^\circ$ .

4. 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-cyclohexandiol-(1.4), p-Menthantriol-(1.4.8)  $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot (HO)C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (S. 1070). B. Durch Oxydation von Finen aus amerikanischem Terpentinöl mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei  $40-60^\circ$  in geringer Menge, neben dl- $\alpha$ -Terpineol und anderen Produkten (HENDERSON, SUTHERLAND, Soc. 101, 2293). — Nadeln (aus Benzol). F:  $110-111^\circ$ .

4. 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methyl-propyl]-cyclohexandiol-(1,2)  $C_{11}H_{22}O_3 = CH_2 \cdot (HO)C \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Oxydation von 1-Methyl-4-[ $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methyl-propyl]-cyclohexen-(1) mit  $KMnO_4$  (WALLACH, A. 414, 208). — Zähflüssigkeit.  $Kp_5$ : 140—150°.

5. 1-Methyl-3-[ $\beta$ , $\gamma$ -dioxy-propyl]-4-isopropyl-cyclohexanol-(3)  $C_{13}H_{26}O_3 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Oxydation von 1-Methyl-4-isopropyl-3-allyl-cyclohexanol-(3) mit  $KMnO_4$ -Lösung bei 0° (RYSHENKO, Ж. 41, 1697; C. 1910 I, 1144; SAIZEW, Ж. 43, 336; C. 1911 II, 203). — Sirup.

## 2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3$ .

1. 1,3-Dimethyl-5-[ $\beta$ , $\gamma$ -dioxy-propyl]-cyclohexen-(3)-ol-(5)  $C_{11}H_{20}O_3 = H_2C \begin{smallmatrix} C(CH_3)=CH \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Oxydation von 1,3-Dimethyl-5-allyl-cyclohexen-(3)-ol-(5) mit verd.  $KMnO_4$ -Lösung (MAZUREWITSCH, Ж. 46, 37; C. 1914 I, 1999). — Tafeln (aus Äther). F: 125—126°.

2. 1.2.1' (oder 1.2.2')-Trioxy-dicyclohexyl  $C_{12}H_{22}O_3 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C(OH) \cdot (HO)C \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix} CH_2$  oder  $H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix} C(OH) \cdot HC \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix} CH_2$ . B. Durch Oxydation von 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanol-(2) oder 1-Cyclohexyliden-cyclohexanol-(2) (S. 65) mit verd.  $KMnO_4$ -Lösung bei 0° (WALLACH, A. 381, 98). — Glasige Masse.  $Kp_{10}$ : 202—205°.

3. 1.7.7-Trimethyl-2-[ $\beta$ , $\gamma$ -dioxy-propyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2), 2-[ $\beta$ , $\gamma$ -Dioxy-propyl]-borneol  $C_{13}H_{24}O_3$ , s. nebenstehende Formel.  $H_2C-C(CH_3)-C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$   
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad C(CH_3)_2 \quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad H_2C-CH-CH_2$   
 B. Durch Oxydation von 2-Allyl-borneol mit verd.  $KMnO_4$ -Lösung in der Kälte (CHOIN, Ж. 44, 1849; C. 1913 I, 1421). — Hygroskopische Krystalle (aus Ligroin). F: 119—120°. Leicht löslich in Wasser, Ligroin, Benzol und Petroläther in der Wärme, schwer löslich in Äther.

4. Trioxy-Verbindung  $C_{15}H_{28}O_3 = C_{15}H_{25}(OH)_3$  aus Guajol. B. Durch Oxydation von Guajol (S. 68) mit wäßrig-acetonischer  $KMnO_4$ -Lösung (SEMMLER, MAYER, B. 45, 1391). — Rhombisch (BLASS, Z. Kr. 48, 43). F: 210—211° (S., M.).

## 3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$ .

### 1. Trioxy-Verbindungen $C_6H_6O_3$ .

1. 1.2.3-Trioxy-benzol, Pyrogallol (Pyrogallussäure)  $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$  (S. 1071).

#### Vorkommen und Bildung.

Entsteht bei der trocknen Destillation des Torfs und findet sich daher im Torfkoks-Teer (BÖRNSTEIN, BERNSTEIN, Z. ang. Ch. 27, 72). Entsteht aus Quercit unter der Einw. des Bacteriums *Pseudomonas aromatica* (BEJERINCK, C. 1911 I, 1232).

#### Physikalische Eigenschaften.

Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, M. 31, 410. Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung ist 4,02 molar (KNOX, RICHARDS, Soc. 115, 522). Löslichkeit von Pyrogallol in 1,5—10,5 n-Salzsäure bei 25°: KN., R. Kryoskopisches Verhalten der Gemische mit

Natronlauge (Pyrogallol verhält sich dabei wie eine zweibasische Säure): CORNEC, *A. ch.* [8] 29, 519; mit Nitrobenzol: BÖSEKEN, VAN DER EERDEN, *R.* 33, 305. — Thermische Analyse der binären Systeme mit Trimethylcarbinol und Aceton s. bei den Additionsverbindungen (S. 537); mit Campher: JOURNAUX, *C. r.* 154, 1592; *Bl.* [4] 11, 550; mit Benzophenon: KREMMANN, ZECHNER, *M.* 39, 814, 831; mit Acetamid und Benzamid: KR., *Z.*, *M.* 39, 801, 803. Thermische Analyse der binären Systeme von Pyrogallol mit Anilin: KR., *Z.*, *M.* 39, 787; mit Diphenylamin: KR., SCHADINGER, *M.* 40, 38, 47; mit p-Toluidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, o-, m- und p-Phenylendiamin: KR., *Z.*, *M.* 39, 777. Thermische Analyse des Systems mit Antipyrin: KR., HAAS, *M.* 40, 162, 183; REGENBOGEN, *C.* 1918 II, 624. — Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: PEDDLE, TURNER, *Soc.* 99, 690.

Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des Wassers: BRANN, *Am. Soc.* 40, 1177. Geschwindigkeit der Diffusion in Wasser: THOVERT, *Ann. Physique* [9] 2, 417; in Methanol: TH., *C. r.* 150, 270. Oberflächenspannung einer 1%igen wäßrigen Lösung: BERCEZELLER, *Bio. Z.* 66, 204. — Elektrische Leitfähigkeit von Pyrogallol in Wasser: CALCAGNI, *G.* 44 II, 454; BÖSEKEN, *B.* 46, 2615; in wäßr. Borsäure-Lösungen: B., VAN ROSSEM, *R.* 30, 403; B., DEERNS, *C.* 1919 III, 379; in wäßr. Phosphorsäure-Lösung: B., BRACKMANN, *R.* 34, 281. Zerstäubungs-Elektrizität von Pyrogallol enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] 51, 546. — Elektrolytische Dissoziationskonstante: CALCAGNI, *G.* 44 II, 454. — Geschwindigkeit der Zersetzung von Diazoessigester in Gegenwart von Pyrogallol: CALCAGNI, *G.* 44 II, 452.

#### Chemisches Verhalten.

Pyrogallol wird in wäßr. Lösung beim Schütteln mit Palladiumschwarz unter Entwicklung von Wasserstoff und  $CO_2$  zu Purpurogallin dehydriert (WIELAND, *B.* 46, 3334). Die Oxydation von Pyrogallol durch Sauerstoff verläuft in Kalilauge schneller als in Natronlauge (HENRICH, *B.* 48, 2006; H., KUHN, *Z. ang. Ch.* 29, 149). Abhängigkeit der Sauerstoff-Absorptionsgeschwindigkeit der Lösungen in verd. Kalilauge von Temperatur und Druck: BOSELLI, *C. r.* 152, 374, 602; *J. Chim. phys.* 10, 15. Verminderung der Geschwindigkeit der Oxydation von Pyrogallol durch Luftsauerstoff in 0,1 n-NaOH bei Gegenwart von Salzen: MAC ARTHUR, *J. phys. Chem.* 20, 547; *C.* 1921 III, 1413. Nach NIERENSTEIN (*Soc.* 107, 1218) entsteht bei der Oxydation von Pyrogallol durch Luftsauerstoff in alkal. Lösung eine Verbindung  $C_8H_8O_8$  (S. 538). Beim Erhitzen von Pyrogallol mit NaOH auf ca. 350° in Gegenwart von Sauerstoff wird Wasserstoff entwickelt (BOSWELL, DICKSON, *Am. Soc.* 40, 1786)<sup>1)</sup>. Geschwindigkeit der Oxydation durch konz. Schwefelsäure bei 200°: MILBAUER, NÉMEC, *J. pr.* [2] 99, 98. Über die Oxydation von Pyrogallol zu Purpurogallin unter dem Einfluß pflanzlicher und tierischer Enzyme (die von den verschiedenen Autoren als Oxydasen, Oxygenasen, Dehydrogenasen, Phenolasen, Laccasen oder ähnlich bezeichnet werden) vgl. z. B. JUSCHTSCHENKO, *Bio. Z.* 25, 70; DE STOECKLIN, *C. r.* 153, 1517; BACH, SBARSKY, *Bio. Z.* 34, 474; BACH, MARYANOVITSCH, *Bio. Z.* 42, 417. Oxydation zu Purpurogallin durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Peroxydase (aus Meerrettich): BACH, CHODAT, *B.* 36, 603; 37, 1342; B., B. 47, 2125; WILLSTÄTTER, STOLL, *A.* 416, 43. Über die Verwendung dieser Reaktion zum Nachweis und zur Bestimmung der peroxydatischen Wirkung vgl. R. WILLSTÄTTER, A. STOLL, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure [Berlin 1918], S. 400; W., St., *A.* 416, 21; C. OPPENHEIMER, R. KUHN, Die Fermente und ihre Wirkungen [Leipzig 1925], S. 364, 1754; H. W. BANSI in C. OPPENHEIMER, L. PINCUSSEN, Die Methodik der Fermente [Leipzig 1929], S. 1357. Chemiluminescenz bei der Oxydation von Pyrogallol durch Wasserstoffperoxyd, Peroxyde und Persäuren in Gegenwart von Katalysatoren unter verschiedenen Bedingungen: HARVEY, *J. biol. Chem.* 31, 315; vgl. WEISER, *J. phys. Chem.* 22, 444; *C.* 1921 III, 1057. Beim Kochen von Pyrogallol mit  $KNO_3$  in  $Na_2CO_3$ -Lösung bei Luftzutritt in Gegenwart von komplexen Eisensalzen entwickeln sich Stickoxyde (BAUDISCH, *B.* 51, 799). 1 Mol Pyrogallol reduziert in alkal. Lösung bei 20° ca. 3/4 Mol AgBr (GORDON, *J. phys. Chem.* 17, 63; *C.* 1913 I, 1017). Durch Chinon in absol. Alkohol wird Pyrogallol zu der Verbindung  $C_8H_8O_8$  (S. 539) oxydiert (A. G. PERKIN, *Soc.* 103, 661; *Pr. chem. Soc.* 29 [1913], 355). — Gibt beim Eindampfen mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Arsensäure im Vakuum Arsensäure-tris-[2,3-dioxy-phenylester] (SONN, *B.* 52, 1704).

Pyrogallol gibt mit Paraldehyd in Gegenwart von verd. Schwefelsäure bei 10—20° ein in Wasser leicht lösliches Kondensationsprodukt (BAYER & Co., D. R. P. 282313; *C.* 1915 I, 584; *Frdl.* 12, 589). Verhalten gegen Aceton in Gegenwart von konz. Salzsäure: SCHMIDLIN, LANG, *B.* 43, 2818. Gibt mit Chinon in Äther-Petroläther-Lösung eine Additionsverbindung (SIEGMUND, *J. pr.* [2] 83, 553). Oxydation durch Chinon in Alkohol s. o. Pyrogallol liefert beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat und Wasser auf 130° Pyrogallol-carbonsäure-(4) und Pyrogallol-dicarbon-säure-(4,6) (SENHOFER, BRUNNER, *M.* 1, 468; vgl. VOSWINCKEL, DE WEERTH, *B.* 45, 1242;

<sup>1)</sup> Vgl. S. 74, Anm. 1.

FEIST, SANDSTEDT, *Ar.* 256, 8; F., AWE, *B.* 59, 175). Gibt mit 2 Tln.  $\text{KHCO}_3$  beim Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom auf  $115^\circ$  oder beim Kochen in Gegenwart von Diphenylamin Pyrogallol-carbonsäure-(4), beim Erhitzen mit 2 Tln.  $\text{KHCO}_3$  im geschlossenen Rohr auf  $200^\circ$  Pyrogallol-dicarbon-säure-(4,6) (v. HEMMELMAYR, *M.* 38, 81). Kondensation mit aromatischen Oxy-carbonsäuren in Gegenwart von  $\text{ZnCl}_2$ : DUTTA, WATSON, *Soc.* 101, 1239. Gibt bei der Kondensation mit Aceton- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 7.8-Dioxy-coumarin-essigsäure-(4) (DEY, *Soc.* 107, 1640). Pyrogallol kondensiert sich mit  $\alpha$ -Phenyl-acetessigsäureäthylester bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure in der Kälte zu 7.8-Dioxy-4-methyl-3-phenyl-coumarin (JACOBSON, GHOSH, *Soc.* 107, 1055; vgl. BAKER, ROBINSON, *Soc.* 127, 1983; B., *Soc.* 127, 2354; BARGELLINI, *G.* 55, 947); reagiert analog mit  $\alpha$ -Benzyl-acetessigsäureäthylester (J., GH., *Soc.* 107, 432; B., *Soc.* 127, 2353) und mit  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäureäthylester (J., GH., *Soc.* 107, 963; B., *Soc.* 127, 2353). Kondensation mit Formyl- und Acetylphenylacetonitril, mit Benzoyl-acetonitril und mit Phenyl-benzoyl-acetonitril: GHOSH, *Soc.* 109, 110, 114, 119, 122; vgl. B., *Soc.* 127, 2350; 1927, 2898. Pyrogallol färbt auf Wolle fixierte Metallbeizen an (MÖHLAU, *B.* 52, 1733).

#### Physiologisches Verhalten.

Über das Verhalten im Organismus und die Giftwirkung des Pyrogallols vgl. A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 948; vgl. ferner z. B. HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* 1911 I, 580. Schädigende Wirkung auf keimende Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* 62, 344. Desinfizierende Wirkung: COOPER, *Biochem. J.* 7, 177; FRIEDENTHAL, *Bio. Z.* 94, 64.

#### Verwendung; Analytisches.

Über die Entwickler-Eigenschaften des Pyrogallols vgl. J. M. EDER, Handbuch der Photographie Bd. III, 2. Teil [Halle 1930], S. 50, 100—111; ferner z. B. LUMIERE, SEYEWETZ, *C. r.* 152, 768.

Pyrogallol gibt in alkal. Lösung mit  $\text{FeCl}_3$  eine tiefrote Färbung (WEINLAND, BINDER, *B.* 45, 151). Versetzt man eine wäbr. Lösung von Pyrogallol mit einem Erdalkalisalz und wenig Natronlauge, so wird die Lösung bei Vorliegen eines Calciumsalzes vorübergehend intensiv violett; bei Vorliegen eines Strontium- oder Bariumsalzes wird die Lösung sehr schwach rötlich-violett und gibt beim Umschütteln eine dunkle Fällung; die Reaktion kann zum Nachweis von Calcium neben Strontium und Barium dienen (SCHEWKET, *Bio. Z.* 54, 289; vgl. a. GOLDSCHMIEDT, ZERNER, *M.* 31, 475). Rasch vergänglich ist auch die Violett-färbung, die bei Zusatz von Natronlauge zu einem Gemisch aus Pyrogallol und Jod-Kaliumjodid-Lösung auftritt; eine Violett-färbung, die stundenlang bestehen bleibt, entsteht beim Versetzen einer wäbrig-alkoholischen Pyrogallol-Lösung mit Natronlauge; in diesen beiden Farbreaktionen unterscheidet sich Pyrogallol von Phloroglucin (SCH., *Bio. Z.* 54, 283). Pyrogallol gibt mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure eine kirschrote Färbung, in der Siedehitze einen dunkelroten Niederschlag (SANCHEZ, *Bl.* [4] 9, 1057; vgl. GLÜCKSMANN, *Apoth.-Ztg.* 27 [1912], 334), in Gegenwart von Schwefelsäure eine braune Färbung (MC CRAE, *C.* 1912 I, 95). Spektroskopischer Nachweis von Pyrogallol in Form seiner Kondensationsprodukte mit Phthalsäureanhydrid: FORMÁNEK, KNOP, *Fr.* 56, 291; vgl. a. GSELL, *Fr.* 55, 423; MEDHI, WATSON, *Soc.* 107, 1579. — Bestimmung von Pyrogallol in wäbr. Lösung durch Extraktion mit Äther: PINNOW, *C.* 1916 II, 954.

#### Additionelle Verbindungen und Salze des Pyrogallols.

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ . Kanariengelbe Nadeln. F:  $163^\circ$  (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 212). — Verbindung mit Trimethylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3 + 2(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{OH}$  (durch thermische Analyse nachgewiesen). F:  $56,2^\circ$  (KREMAN, WLK, *M.* 40, 210, 224). Zeigt ein Eutektikum mit Trimethylcarbinol bei  $16^\circ$  und 94,5 Gew.-% Trimethylcarbinol, mit Pyrogallol bei  $54,2^\circ$  und 49,5 Gew.-% Trimethylcarbinol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ . Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca.  $145^\circ$  (GRISCHKWITSCH-TROCHIMOWSKI, *JK.* 41, 1325; *C.* 1910 I, 735). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Verbindung mit Aceton  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (durch thermische Analyse nachgewiesen). F:  $-24^\circ$  (SCHMIDLIN, LANG, *B.* 43, 2818). — Verbindung mit Kaliumformiat  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3 + \text{KCHO}_2$ . Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Färbt sich beim Aufbewahren gelbbraun (WEINLAND, BÄRLOCHER, *B.* 52, 149). — Verbindung mit Kalium-acetat  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3 + \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Blätter (aus Alkohol). Färbt sich beim Aufbewahren gelbbraun (W., B.). — Verbindung mit Kaliumpropionat  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3 + \text{KC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ . Fettglänzende Blätter (aus Alkohol). Färbt sich beim Aufbewahren braun (W., B.). —  $3\text{FeC}_2\text{H}_3\text{O}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3 + 3\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Rotviolette, mikroskopische Blättchen. Die rotviolette wäbrige Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak rot, auf Zusatz von Säuren gelbbraun (WEINLAND, DENZEL, *B.* 47, 2758). — Über eine komplexe Pyrogallol-Titan-Verbindung vgl. HAUSER, LEVITE, *B.* 48, 216.

## Umwandlungsprodukte des Pyrogallols von unbekannter Konstitution.

**Purpurogallin**, Pyrogallochinon  $C_{11}H_6O_8$ <sup>1)</sup> (*S. 1076*). V. Als Glucosid (Dryophantin) in den auf *Quercus pedunculata* vorkommenden Gallen (NIERENSTEIN, *Soc.* 115, 1331). — B. Durch Schütteln der wäßr. Lösung von Pyrogallol unter Ausschluß von Luft mit Palladiumschwarz (WIELAND, *B.* 46, 3334). Bildung von Purpurogallin aus Pyrogallol unter dem Einfluß von Enzymen, auch unter Mitwirkung von Wasserstoffperoxyd s. bei Pyrogallol. — Zur *Darst.* durch Behandeln der essigsäuren Lösung von Pyrogallol mit  $NaNO_2$ , vgl. NIERENSTEIN, SPIERS, *B.* 46, 3152. Die Ausbeute erhöht sich bei Ausschluß von Luft und Verwendung von Ameisensäure anstatt Essigsäure (GRAEBE, *B.* 47, 337). — F: 274° (Gr.). — Purpurogallin gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Oxalsäure (DEAN, NIERENSTEIN, *B.* 46, 3872; HERZIG, *B.* 47, 953; A. 432, 113). Oxydation beim Durchleiten von Luft durch die Lösung in Kalilauge: D., N., *B.* 46, 3871. Beim Bromieren in Eisessig entsteht nach DE CLERMONT, CHAUTARD (*C. r.* 94, 1363) und A. G. PERKIN (*Soc.* 83, 195) eine bei 202—204 bzw. 204—206° schmelzende Verbindung  $C_{11}H_6O_8Br_2$  (*Hptw. S.* 1077), während nach DEAN, NIERENSTEIN (*B.* 46, 3876, 3878) hierbei eine bei 204—206° schmelzende Verbindung  $C_{11}H_6O_8Br_2$  und bei der Bromierung in trockenem  $CCl_4$  eine bei 184—186° schmelzende Verbindung  $C_{11}H_6O_8Br_2$  (s. u.) entstehen soll. Purpurogallin reagiert mit Methylmagnesiumjodid unter Entwicklung von 4 Mol Methan (NIERENSTEIN, SPIERS, *B.* 46, 3152). — Purpurogallin gibt in verd. Aceton oder verd. Alkohol beim Zufügen von Phenolase oder von Peroxydase + Wasserstoffperoxyd erst eine violette, dann eine braune Färbung (BACH, *B.* 47, 2126). Quantitative Bestimmung durch Titration mit  $KMnO_4$  in schwefelsaurer Lösung: BACH, SBARSKY, *Bio. Z.* 34, 475. Colorimetrische Bestimmung: WILLSTÄTTER, STOLL, *A.* 416, 44.

**Purpurogallintrimethyläther**  $C_{14}H_{14}O_8 = C_{11}H_6O_8(O \cdot CH_3)_3$  (*S. 1077*). B. Aus Purpurogallin durch Behandeln mit Diazomethan in Äther (HERZIG, *M.* 31, 816) oder durch Einw. der berechneten Menge Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge (A. G. PERKIN, *Soc.* 101, 809). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigester). — Gibt bei weiterer Einw. von Dimethylsulfat und Kalilauge Purpurogallintetramethyläther (H.; P.). Die beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 170° entstehende, bei 197—199° schmelzende Säure ist nicht m-Hemipinsäure, sondern ein Dimethyläther der 6.7.8-Trioxynaphthoesäure-(1) (P.).

**Purpurogallintetramethyläther**  $C_{18}H_{18}O_8 = C_{11}H_6O_8(O \cdot CH_3)_4$ . B. Durch Behandeln von Purpurogallintrimethyläther mit Dimethylsulfat und Kalilauge (HERZIG, *M.* 31, 816; A. G. PERKIN, *Soc.* 101, 810). — Prismen (aus Alkohol). F: 93—94° (P.), 91—92° (H.). Löslich in Alkohol (H.).

**Tetraacetylpurpurogallin**  $C_{15}H_{10}O_8 = C_{11}H_6O_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$  (*S. 1077*). Farblose Blättchen (aus Benzol oder Alkohol) (HERZIG, *M.* 31, 815; vgl. A. G. PERKIN, *Pr. chem. Soc.* 29 [1913], 354). F: 181—183° (H.), 182—183° (bei schnellem Erhitzen) (NIERENSTEIN, SPIERS, *B.* 46, 3156). — Verhalten gegen Phenylhydrazin: N., Sp.; H., *B.* 47, 38.

Verbindung  $C_{11}H_6O_8Br_2$  (?). B. Aus Purpurogallin und Brom in trockenem  $CCl_4$  (DEAN, NIERENSTEIN, *B.* 46, 3878). — Tiefrote Nadeln (aus Tetrachloräthan). F: 184—186°. Löslich in Alkohol und Toluol. — Ist unbeständig.

Verbindung  $C_{11}H_6O_8Br_2$  (?). B. Aus Purpurogallin und Brom in Eisessig oder feuchtem  $CCl_4$  (DEAN, NIERENSTEIN, *B.* 46, 3876). — Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). F: 204—206°. Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung  $C_{11}H_6O_{10}Br_2$  (?) (hellgelbe Schuppen; F: 204—205°). Durch Einw. von Diazomethan entsteht eine Verbindung  $C_{13}H_8O_8Br_2$  (?) (hellgelbe Nadeln; F: 169—171°).

Verbindung  $C_{13}H_8O_8Br_2$ . B. Durch Bromieren von Tetraacetylpurpurogallin in Eisessig (DEAN, NIERENSTEIN, *B.* 46, 3877). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214°.

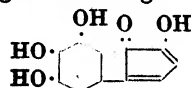
**Purpurogallon**  $C_{11}H_6O_8$  (*S. 1077*) ist als 6.7.8-Trioxynaphthalin-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1146) erkannt worden (A. G. PERKIN, *Soc.* 101, 803; vgl. WILLSTÄTTER, HEISS, *A.* 433, 25).

**Anhydrodiacetylpurpurogallon**  $C_{13}H_8O_8$  (*S. 1077*) ist als Lacton der 8-Oxy-6.7-diacetoxy-naphthalin-carbonsäure-(1) (Syst. No. 2534) erkannt worden (A. G. PERKIN, *Soc.* 101, 803; vgl. a. WILLSTÄTTER, HEISS, *A.* 433, 25).

**Isopurpurogallon**  $C_{11}H_6O_8$  (*S. 1077*) ist als Hexaoxy-dinaphthyl-dicarbonensäure (Syst. No. 1243) erkannt worden (A. G. PERKIN, *Soc.* 101, 809).

Verbindung  $C_{15}H_{12}O_8$ . B. Bei 2—3-stdg. Durchleiten von Luft durch eine Lösung von Pyrogallol in 2 n-Kalilauge (NIERENSTEIN, *Soc.* 107, 1218). — Gelbe Nadeln (aus  $CCl_4$ ). F: 274—275° (Zers.). — Reduziert Silbernitrat und Fehlingsche Lösung. Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Zinkstaub und nachfolgenden Verseifen eine Verbindung  $C_{15}H_{14}O_8$  (s. S. 539). Wird in alkal. Lösung dunkelbraun. Gibt mit  $FeCl_3$  eine grüne Färbung. —

<sup>1)</sup> WILLSTÄTTER, HEISS (*A.* 433, 17) bewiesen nach dem Literatur-Schluss-termin des Ergänzungswerks [I. I. 1920] für Purpurogallin die neben-





Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei 304—308° (Zers.), das Bis-p-brom-phenylhydrazon bei 312—314° (Zers.).

Verbindung  $C_{15}H_{14}O_8$ . B. Aus der Verbindung  $C_{15}H_{14}O_8$  (S. 538) durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Zinkstaub und nachfolgendes Verseifen (NIEBENSTEIN, *Soc.* 107, 1219). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). F: 329—333° (Zers.). — Absorbiert in alkal. Lösung Sauerstoff. Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht 1.4-Diphenyl-benzol (?). Gibt ein Oktaacetat vom Schmelzpunkt 262—264° und ein Okta-p-nitrobenzoat vom Schmelzpunkt 250—252°.

Verbindung  $C_8H_4O_3$  (S. 1078) von A. G. PERKIN, STEVEN, *Soc.* 89, 802. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* 44, 2180; A. G. PERKIN, *Pr. chem. Soc.* 29 [1913], 355. — B. Durch Oxydation von Pyrogallol mit Chinon in absol. Alkohol (P., *Soc.* 103, 661; *Pr. chem. Soc.* 29 [1913], 355).

Xanthogallol  $C_{15}H_4O_8Br_{14}$  (S. 1078) wurde als 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) erkannt (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* 39, 976).

Verbindung  $C_{15}H_4O_8Cl_2Br_{11}$  (S. 1078) von THEURER (A. 245, 337) wurde als 3 (oder 4)-Dimethylacetal des 1-Chlor-2.5.5-tribrom-cyclopenten-(1)-dions-(3.4) erkannt (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* 39, 978).

Verbindung  $C_{15}H_4O_8Br_{14}$  (S. 1078) von THEURER (A. 245, 339) wurde als 3 (oder 4)-Dimethylacetal des 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dions-(3.4) erkannt (M., THO., *Am. Soc.* 39, 978).

Verbindung  $C_{15}H_4O_8Cl_2Br_{11}$  (S. 1078) von THEURER (A. 245, 338) wurde als 3 (oder 4)-Diäthylacetal des 1-Chlor-2.5.5-tribrom-cyclopenten-(1)-dions-(3.4) erkannt (M., THO., *Am. Soc.* 39, 978).

Verbindung  $C_{15}H_4O_8Cl_2Br_{11}$  (S. 1079) von THEURER (A. 245, 343) wurde als 1-Chlor-2.5.5-tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) erkannt (M., THO., *Am. Soc.* 39, 978).

Verbindung  $C_8H_4O_3Br_4$  (S. 1079) von THEURER (A. 245, 339) wurde als 1 (oder 2)-Dimethylacetal des 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrions-(1.2.4) (Syst. No. 694) erkannt (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* 39, 980).

Verbindung  $C_{14}H_{15}O_8NBr_4 = C_6H_5O_2Br_4(O-CH_3)_3 + C_6H_5-NH_2$  (S. 1079) von THEURER (A. 245, 341) ist das Anilinsalz der vorangehenden Verbindung (Syst. No. 1598) (M., THO., *Am. Soc.* 39, 996).

Verbindung  $C_8H_4O_3Br_4$  (S. 1079)<sup>1)</sup> von THEURER (A. 245, 342) wurde als Xanthogallolsäure [3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4)] erkannt (M., THO., *Am. Soc.* 39, 979).

Verbindung  $C_{10}H_{13}O_4ClBr_4$  (S. 1079) von THEURER (A. 245, 341) wurde als 1-Methyläther-3(oder 4)-dimethylacetal des 2.5.5-Tribrom-cyclopenten-(1)-ol-(1)-dions-(3.4) erkannt (M., THO., *Am. Soc.* 39, 995).

Anilinderivat des Xanthogallols  $C_{14}H_{15}O_8N_2Br_{11}$  (S. 1079) von THEURER (A. 245, 336) wurde als 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(4) (Syst. No. 1604) erkannt (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* 39, 978, 996).

p-Toluidinderivat des Xanthogallols  $C_{14}H_{15}O_8N_2Br_{11}$  (S. 1079) wurde als 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4)-[p-tolyimid]-(4) (Syst. No. 1685) erkannt (M., THO., *Am. Soc.* 39, 978).

Xanthogallolsäure  $C_{15}H_4O_8Br_{11}$  (S. 1079) von STENHOUSE (A. 177, 194) wurde als 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4) erkannt (M., THO., *Am. Soc.* 39, 980).

Verbindung von Xanthogallolsäure mit Anilin  $C_{14}H_{13}O_8N_2Br_{11}$  (S. 1079) von THEURER (A. 245, 346). Vgl. dazu: M., THO., *Am. Soc.* 39, 983.

Verbindung von Xanthogallolsäure mit p-Toluidin  $C_{14}H_{13}O_8N_2Br_{11}$  (S. 1079) von THEURER (A. 245, 347). Vgl. dazu: M., THO., *Am. Soc.* 39, 983.

Triacetylderivat der Xanthogallolsäure  $C_{24}H_{12}O_{12}Br_{11}$  (S. 1079) von HANTZSCH, SCHNITZER (B. 20, 2038) wurde als Acetat des 2.5.5-Tribrom-cyclopenten-(1)-ol-(1)-dions-(3.4) erkannt (M., THO., *Am. Soc.* 39, 977, 1000).

Verbindung  $C_8H_4Br_4$  (?) (S. 1079) von THEURER (A. 245, 348). Zur Konstitution vgl. MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* 39, 984.

Verbindung  $C_8H_4O_3Br_3$  (S. 1079) von THEURER (A. 245, 349) ist als 2.4.4-Tribrom-1.3-dioxo-butan-carbonsäure-(1) (Xanthotonsäure) (Ergw. Bd. III/IV, S. 262) erkannt worden (M., THO., *Am. Soc.* 39, 982).

Pyrogallolbenzein  $C_{18}H_{24}O_{11}$  (S. 1080). Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Kalilauge: MEDHI, WATSON, *Soc.* 107, 1580.

#### Funktionelle Derivate des Pyrogallols.

1.2-Dioxy-3-methoxy-benzol, Pyrogallol-1-methyläther  $C_6H_4O_3 = (HO)_2C_6H_3-O-CH_3$  (S. 1081).  $Kp_{10}$ : 129° (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* 44, 2179). — Gibt beim Behandeln mit  $Ag_2O$  3-Methoxy-benzochinon-(1.2).

<sup>1)</sup> Im Hauptwerk irrtümlich als  $C_8H_4O_3Br_4$  bezeichnet.

**2-Oxy-1,3-dimethoxy-benzol, Pyrogallol-1,3-dimethyläther**  $C_6H_2O_3 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (*S. 1081*). V. und B. Entsteht bei der trocknen Destillation der Holzteile von Urukuri-Früchten und findet sich daher im Teerwasser aus Urukuri-Nüssen (FRANK, GNÄDINGER, *C. 1911 I*, 401). Man leitet auf dem Wasserbad Methylbromid in 1 Mol Pyrogallol ein und fügt, wenn die Luft im Kolben verdrängt ist, gleichzeitig langsam eine Lösung von 2,5 Mol Natriummethylat in Methanol zu (KRAUSS, CREDE, *Am. Soc. 39*, 1433). — Gibt mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Oxy-1,3-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(x) (K., C.). Liefert bei der Kondensation mit Mesoxalsäurediäthylester in Gegenwart von  $ZnCl_2$  in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur [4-Oxy-3,5-dimethoxy-phenyl]-tartronsäurediäthylester (MAUTHNER, *A. 395*, 274). — Verwendung zum Nachweis von Chromsäure, Ferrisalzen und salpetriger Säure: MEYERFELD, *Ch. Z. 34*, 948.

**1,2,3-Trimethoxy-benzol, Pyrogalloltrimethyläther**  $C_6H_3O_3 = C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$  (*S. 1081*). Liefert bei der Einw. von Natrium in Alkohol Resorcin-dimethyläther (THOMS, SIEBELING, *B. 44*, 2135). Gibt mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1,2,3-Trimethoxy-benzol-sulfonsäure-(x) (KRAUSS, CREDE, *Am. Soc. 39*, 1434). Gibt mit Acetylchlorid in  $CS_2$  in Gegenwart von wasserfreiem  $FeCl_3$  2,3,4-Trimethoxy-acetophenon (HARDING, *Soc. 105*, 2797). Pyrogalloltrimethyläther gibt beim Erhitzen mit Anilinhydrochlorid auf 200° Pyrogallol (KLEMM, *B. 49*, 1375). Beim Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid in  $CS_2$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  entsteht  $\beta$ -[2-Oxy-3,4-dimethoxy-benzoyl]-propionsäure (BARGELLINI, GRUA, *G. 42 I*, 207). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol  $C_6H_2O_3 + C_6H_3(NO_2)_3$ . Hellgelbe Prismen. F: 81° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc. 99*, 214). — Verbindung mit 2,4,6-Trinitro-toluol  $C_6H_2O_3 + CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . Dunkelgelbe Nadeln. F: 56,5° (S., B.).

**2-Oxy-1,3-diäthoxy-benzol, Pyrogallol-1,3-diäthyläther**  $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$  (*S. 1082*). Verhalten beim Kochen mit Quecksilberacetat in Alkohol: BAYER & Co., D. R. P. 250746; *C. 1912 II*, 1245; *Frdl. 11*, 1104.

**1,3-Dimethoxy-2-allyloxy-benzol, Pyrogallol-1,3-dimethyläther-2-allyläther**  $C_{11}H_{10}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Durch Erhitzen von Pyrogallol-1,3-dimethyläther mit Allylbromid und  $K_2CO_3$  in Aceton (MAUTHNER, *A. 414*, 251). — Flüssig.  $Kp_{14}$ : 140—141°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen auf 220° 4-Oxy-3,5-dimethoxy-1-allyl-benzol.

**Pyrogalloltriacetat**  $C_{12}H_{10}O_6 = C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$  (*S. 1083*). Gibt mit geschmolzenem Zinkchlorid bei 130—135° Gallacetophenondiacetat, bei 145—147° Gallodiacetophenon (HELLER, *B. 45*, 2391).

**Arsensäure-tris-[2,3-dioxy-phenylester]**  $C_{18}H_{16}O_{10}As = [(HO)_2C_6H_3 \cdot O]_3AsO$ . B. Durch Eindampfen von Pyrogallol mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Arsensäure im Vakuum (SONN, *B. 52*, 1704). — Krystalle (aus Wasser).

#### Substitutionsprodukte des Pyrogallols.

**4,6(P)-Dibrom-pyrogallol**  $C_6H_2O_3Br_2 = C_6HBr_2(OH)_2$  (*S. 1085*). F: gegen 158° (Zers.) (LIEBERMANN, HERMUTH, *B. 45*, 1226). Färbt sich in alkal. Lösung braun, an der Berührungsfäche mit Luft vorübergehend rosa. Löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit schwach roter Farbe.

Mit vorstehender Verbindung identisch ist vielleicht auch eine Substanz, die beim Behandeln von 6(?)-Brom-pyrogallol-carbonsäure-(4) mit Brom in Eisessig entsteht (v. HEMMELMAYR, *M. 32*, 774, 784). — Bräunliche Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Sintert bei 160°, zersetzt sich stürmisch gegen 173°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Wasser.

**x,x-Dibrom-pyrogallol-1,3-dimethyläther**  $C_8H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_6HBr_2(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen des wäßr. Lösung des Natriumsalzes von 2-Oxy-1,3-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(x) mit Brom auf dem Wasserbad (KRAUSS, CREDE, *Am. Soc. 39*, 1434). — Vierseitige Prismen (aus heißem Alkohol). F: 70°. Unlöslich in Wasser.

**x,x-Dibrom-pyrogallol-trimethyläther**  $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = C_6HBr_2(O \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Erhitzen des wäßr. Lösung des Natriumsalzes von 1,2,3-Trimethoxy-benzol-sulfonsäure-(x) mit Brom auf dem Wasserbad (KRAUSS, CREDE, *Am. Soc. 39*, 1434). — Krystalle. F: 75—76°.

**Tribrompyrogallol**  $C_6H_2O_3Br_3 = C_6Br_3(OH)_3$  (*S. 1085*). B. Aus Pyrogallol und Brom in  $CCl_4$  (MOORE, THOMAS, *Am. Soc. 39*, 987). Durch Einw. von viel Brom auf 6(?)-Brom-pyrogallol-carbonsäure-(4) in Eisessig (v. HEMMELMAYR, *M. 32*, 785). — Rötliche oder bräunliche Nadeln oder Blättchen mit 1  $H_2O$  (aus verd. Alkohol) (v. H.). F: 168—170° (M., TH.); zersetzt sich bei 180—186° (v. H.). Sehr leicht löslich in Alkohol. Gibt mit Brom und Wasser in der Kälte 1,2,6,6-Tetrabrom-cyclohexen-(1)-trion-(3,4,5) (MOORE, THOMAS, *Am. Soc. 39*, 987). — Färbt sich mit Natronlauge oder Ammoniak vorübergehend rosa, dann braun (M., TH.).

Verbindung  $C_{18}H_{14}O_{10}Br_{12}$  (*S. 1085*) von THEURER (*A. 245*, 329) ist als 1,2,6,6-Tetrabrom-cyclohexen-(1)-trion-(3,4,5) erkannt worden (MOORE, THOMAS, *Am. Soc. 39*, 987).

**5-Jod-1,3-dimethoxy-2-äthoxy-benzol**  $C_{10}H_{12}O_3I = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3I(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 5-Amino-1,3-dimethoxy-2-äthoxy-benzol mit KI (BOGERT, EEBLICH, *Am. Soc.* 41, 807). — Jodoform-ähnlich riechende gelbe Nadeln (aus schwefeldioxydhaltigem verd. Alkohol). F: 53° (korr.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln.

**5-Nitro-pyrogallol-trimethyläther**  $C_9H_{11}O_7N = O_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$  (*S.* 1086). *B.* Aus 3,4,5-Trimethoxy-acetophenon und konz. Salpetersäure in Eisessig (HARDING, *Soc.* 105, 2797). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 99° (H., *Soc.* 99, 1593).

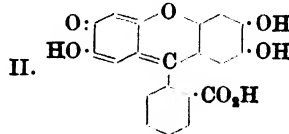
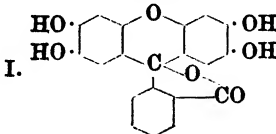
**4,5-Dinitro-pyrogallol-1,3-dimethyläther**  $C_9H_9O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf 4-Oxy-3,5-dimethoxy-benzoesäure in Eisessig unter Kühlung (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* 37, 2730). — Hellgelbe Krystalle. F: 154° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Alkalien.

**4,5-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther**  $C_9H_{10}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$  (*S.* 1087). *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von konz. Salpetersäure bzw. rauchender Salpetersäure in Eisessig auf Trimethyläthergallussäure (HARDING, *Soc.* 99, 1596; THOMS, SIEBELING, *B.* 44, 2116). Aus 2,3,4-Trimethoxy-benzoesäure und konz. Salpetersäure (H.). Durch Erwärmen von 2-Nitro-3,4,5-trimethoxy-benzoesäure mit konz. Salpetersäure (TH., S., *B.* 44, 2118). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 119° (TH., S.), 118° (H.).

**4,6-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther**  $C_9H_{10}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . *B.* Durch Kochen von 3,4,6-Trinitro-brenzcatechindimethyläther mit methylalkoholischer Kalilauge (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* 113, 656). Durch Erhitzen von 2,6-Dinitro-3,4,5-trimethoxy-benzoesäure im Wasserstoffstrom auf 194° (THOMS, SIEBELING, *B.* 44, 2121). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 85° (P., R.; TH., S.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (P., R.). — Gibt bei dreitägigem Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak 3,5-Dinitro-2,6-diamino-anisol (P., R.).

**4,5,6-Trinitro-pyrogallol-trimethyläther**  $C_9H_9O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . *B.* Durch Auflösen von 2,6-Dinitro-3,4,5-trimethoxy-benzoesäure in einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure unterhalb 20° (THOMS, SIEBELING, *B.* 44, 2122). — Gelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: 128°.

**2. 1,2,4-Trioxy-benzol, Oxyhydrochinon**  $C_6H_4O_3 = C_6H_3(OH)_3$  (*S.* 1087). F: 141° (BÖSEKEN, *R.* 34, 277). Elektrische Leitfähigkeit in wäbr. Borsäure-Lösung: *B.* Zerstäubungs-Elektrizität von Oxyhydrochinon enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] 51, 546. — Gibt bei der elektrolytischen Oxydation an einer PbO<sub>2</sub>-Anode Bernsteinsäure (FICHTER, ACKERMANN, *Helv.* 2, 586). Oxyhydrochinon ist in alkal. Lösung ein ebenso gutes Absorptionsmittel für Sauerstoff wie Pyrogallol (HENRICH, *B.* 48, 2008; *Z. ang. Ch.* 29, 152). Herstellung einer Lösung zur gasanalytischen Bestimmung des Sauerstoffs: Man suspendiert 20 g Oxyhydrochinontriacetat in wenig Wasser, fügt eine Lösung von 40 g KOH in 80 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu und leitet Wasserstoff ein, bis alles Triacetat gelöst ist; nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser (H.). Gibt bei der Oxydation durch Ag<sub>2</sub>O 2-Oxybenzochinon-(1,4) (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* 44, 2180). Beim Erhitzen von Oxyhydrochinon mit Natriumhydroxyd auf 350° wird Wasserstoff entwickelt (BOSWELL, DICKSON, *Am. Soc.* 40, 1786)<sup>1)</sup>. Oxydation durch konz. Schwefelsäure bei 200°: MILBAUER, NÉMEC, *J. pr.* [2] 99, 99. — Kondensation mit Acetaldehyd in verd. Schwefelsäure: BAYER & Co., D. R. P. 282313; *C.* 1915 I, 584; *Frdl.* 12, 589. Gibt mit Chinon in Äther-Petroläther-Lösung eine Additionsverbindung (SIEGMUND, *J. pr.* [2] 83, 553). Oxyhydrochinon bzw. das Triacetat gibt mit Acetessigsäureäthylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 6,7-Dioxy-4-methyl-cumarin (v. PECHMANN, v. KRAFFT, *B.* 34, 423; BARGELLINI, MARTEGIANI, *G.* 41 II, 613); reagiert analog mit Benzoylessigsäureäthylester (B., M.). Gibt in Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit Aceton- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonensäure 6,7-Dioxy-cumarin-essigsäure-(4), mit  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäureäthylester 3-Chlor-6,7-dioxy-4-methyl-cumarin (DEY, *Soc.* 107, 1641, 1648). Beim Erhitzen von 2 Mol Oxyhydrochinon mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid auf 185—190° entsteht Oxyhydrochinon-phthalein (Formel I bzw. II) (Syst. No. 2843) (FEUERSTEIN, DUTOIT, *B.* 34, 2637; vgl. LIEBERMANN, *B.* 34, 2299; THIELE, JAEGER, *B.* 34, 2617). — Physiologische Wirkung: HAROLD, NIEBENSTEIN, ROAF, *C.* 1911 I, 580. —



<sup>1)</sup> Vgl. S. 74, Anm. 1.

Oxyhydrochinon färbt sich mit Alkalien (MÖRNER, *H.* 69, 352) oder mit Barytwasser (GOLDSCHMIEDT, ZERNER, *M.* 31, 475) violett, ebenso in ammoniakalischer Lösung bei der Einw. von Luftsauerstoff (M.). Spektroskopischer Nachweis als Oxyhydrochinonphthalein: FORMÁNEK, KNOP, *Fr.* 56, 293; vgl. a. GSELL, *Fr.* 55, 424; MEDHI, WATSON, *Soc.* 107, 1579.

**2.4-Dioxy-1-methoxy-benzol**, Oxyhydrochinon-1-methyläther  $C_6H_3O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 1088). *B.* Durch Kochen von 7-Oxy-6-methoxy-cumarin mit 45%iger Kalilauge (MOORE, *Soc.* 99, 1045). — Prismen (aus Benzol). *F.*: 66—68°.

**1.4-Dioxy-2-methoxy-benzol**, Oxyhydrochinon-2-methyläther  $C_6H_3O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$  (*S.* 1088). Prismen (aus Benzol). *F.*: 84° (MOORE, *Soc.* 99, 1045).

**1.2.4-Trimethoxy-benzol**, Oxyhydrochinontrimethyläther  $C_6H_3O_3 = C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$  (*S.* 1088). *Darst.* Durch Zufügen von Natronlauge zu einer Lösung von Oxyhydrochinontriacetat und Dimethylsulfat in Methanol (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 20; *G.* 41 II, 448). — *Kp.*: 247° (B., M.). — Gibt mit Brom in Eisessig-Lösung 5-Brom-oxyhydrochinon-trimethyläther (FABINYI, SZÉKI, *B.* 43, 2681). Gibt mit Benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von konz. Salzsäure 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-triphenylmethan; reagiert analog mit anderen aromatischen Aldehyden (SZÉKI, *B.* 44, 1476). Oxyhydrochinontrimethyläther kondensiert sich in  $CS_2$ -Lösung bei Gegenwart von  $AlCl_3$  mit Acetylchlorid zu 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon (BARGELLINI, AVRUTIN, *G.* 40 II, 343; REIGRODSKI, TAMBOUR, *B.* 43, 1965), mit Bernsteinsäureanhydrid zu  $\beta$ -[2.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-propionsäure (B., GRUA, *G.* 42 I, 206), mit Phthalsäureanhydrid zu 2'.4'.5'-Trimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) und Hexamethoxydiphenylphthalid (B., *G.* 44 I, 193). Liefert mit Zimtsäurechlorid und  $AlCl_3$  in  $CS_2$  2'.4'.5'-Trimethoxy-chalkon und  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[2.4.5-trimethoxy-phenyl]- $\beta$ -[2.4.5-trimethoxy-benzoyl]-äthan (?) (B., FINKELSTEIN, *G.* 42 II, 421). Kondensiert sich in  $CS_2$ -Lösung in Gegenwart von  $AlCl_3$  mit Phenylisocyanat zum Anilid, mit Phenylsenföl zum Anilid der 2.4.5-Trimethoxy-thiobenzoessäure (B., M., *G.* 42 II, 354).

**2-Methoxy-1.4-diacetoxy-benzol**, Oxyhydrochinon-2-methyläther-1.4-diacetat  $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Kochen von Oxyhydrochinon-2-methyläther mit Acetanhydrid in Gegenwart von [d-Campher]- $\beta$ -sulfonsäure (MOORE, *Soc.* 99, 1046). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 93—94°.

**1-Methoxy-2.4-diacetoxy-benzol**, Oxyhydrochinon-1-methyläther-2.4-diacetat  $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Kochen von Oxyhydrochinon-1-methyläther mit Acetanhydrid in Gegenwart von [d-Campher]- $\beta$ -sulfonsäure (MOORE, *Soc.* 99, 1045). — Prismen (aus Methanol). *F.*: 62—64°.

**Oxyhydrochinontriacetat**  $C_{15}H_{14}O_6 = C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$  (*S.* 1089). *Darst.* {Aus Chinon und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure . . . . *C.* 1899 I, 1094; Organic Syntheses 4 [New York 1925], S. 35}. Aus Chinon und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von  $FeCl_3$  (KNOEVENAGEL, *A.* 402, 128). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 96°. — Liefert beim Erhitzen auf 140° in Gegenwart von  $AlCl_3$  eine Verbindung  $(C_6H_3O)_x$  (*F.*: 186° bis 187°), in Gegenwart von  $ZnCl_2$  2.4.5-Trioxo-acetophenon und 2.4.5-Trioxo-acetophenon-diacetat (BARGELLINI, AVRUTIN, *G.* 40 II, 349; 43 I, 165, 167 Anm.).

[3.4.5.6-Tetrachlor-2-oxy-phenyl]-[2.5.6-trichlor-3.4-dioxy-phenyl]-äther, 2.5.6.3'.4'.5'.6'-Heptachlor-3.4.2'-trioxy-diphenyläther, „Heptachlordioxyhemibrenzcatechinäther“  $C_{12}H_2O_4Cl_7 = HO \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot C_6Cl_3(OH)_2$ . *B.* Durch Reduktion von 3.5.6-Trichlor-4-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) (Syst. No. 771; Hptw. Bd. VIII, S. 233) mit Schwefeldioxyd in verd. Alkohol (JACKSON, KELLEY, *Am.* 47, 206; vgl. J., Mc LAUREN, *Am.* 38, 168). — Grauweiße Prismen (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 181° bis 182° (bei schnellem Erhitzen). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Ligroin. — Zersetzung durch Alkohol: J., K. — Gibt mit konz. Salpetersäure in der Wärme eine rote Färbung.

**Triacetat**  $C_{15}H_8O_7Cl_7 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot C_6Cl_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Prismen (aus Benzol + Methanol). *F.*: 144° (JACKSON, KELLEY, *Am.* 47, 207). Löslich in Äther, Aceton, Alkohol und Benzol.

**5-Brom-oxyhydrochinon-trimethyläther**  $C_9H_{11}O_3Br = C_6H_3Br(O \cdot CH_3)_3$ . *B.* Aus Triis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-methan und Brom in Benzol (FABINYI, SZÉKI, *B.* 43, 2678; vgl. a. Sz., *B.* 44, 1480). Durch Behandeln von Oxyhydrochinontrimethyläther oder von 2.4.5-Trimethoxy-benzoesäure mit Brom in Eisessig (F., S.). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 54,5°. — Gibt mit feinverteiltem Kupfer bei 250—270° 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl. Gibt in Benzol mit überschüssigem Brom ein leicht zersetzliches blaues Bromadditionsprodukt  $C_9H_9O_3Br_3$  (?), das bei weiterer Einw. von Brom in 3.5 (oder 5.6)-Dibrom-oxyhydrochinon-trimethyläther übergeht.

**3.5 (oder 5.6)-Dibrom-oxyhydrochinon-trimethyläther**  $C_9H_9O_3Br_2 = C_6H_3Br_2(O \cdot CH_3)_3$ . *B.* Aus 5-Brom-oxyhydrochinon-trimethyläther und Brom in Benzol (FABINYI, SZÉKI, *B.* 43, 2662). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 61°.

**5-Nitroso-2-oxy-1.4-dimethoxy-benzol**  $C_8H_8O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO)(O \cdot CH_3)_2$  ist desmotrop mit 2.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1)  $O : C_6H_3 : (N \cdot OH)(O \cdot CH_3)_2$ , Syst. No. 798.

**5-Nitroso-oxyhydrochinon-trimethyläther**  $C_8H_{11}O_4N = ON \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Behandeln von 5-Nitroso-2-oxy-1.4-dimethoxy-benzol (Syst. No. 798) mit Dimethylsulfat in 5%iger Natronlauge (FABINYI, SZÉKI, B. 44, 2294). — Schwach rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191°. Leicht löslich in heißem Eisessig.

**5-Nitro-oxyhydrochinon-trimethyläther**  $C_8H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$  (S. 1090). B. Durch Behandeln von Tris-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-methan in Eisessig mit konz. Salpetersäure (FABINYI, SZÉKI, B. 43, 2678).

**3.5-Dinitro-oxyhydrochinon-trimethyläther**  $C_8H_{10}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H(O \cdot CH_3)_3$  (S. 1091). B. In geringer Menge neben 5.6-Dinitro-oxyhydrochinon-trimethyläther aus 3.4.5-Trinitro-veratrol beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol (BLANKSMA, C. 1912 II, 339). — Krystalle (aus Alkohol). F: 92°.

**3.5-Dinitro-2.4-dioxy-1-[β-oxy-äthoxy]-benzol, Äthylenglykol-mono-[3.5-dinitro-2.4-dioxy-phenyl]-äther**  $C_{12}H_{12}O_9N_2 = (O_2N)_2C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Kochen von [β-Oxy-äthyl]-[3.5-dinitro-2.4-diamino-phenyl]-äther mit 10%iger Kalilauge (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, Soc. 111, 938). — Bronzegelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Färbt sich bei 160° dunkel. F: 170° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Hat Farbstoff-Eigenschaften.

**5.6-Dinitro-oxyhydrochinon-trimethyläther**  $C_8H_{10}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H(O \cdot CH_3)_3$ . B. Neben wenig 3.5-Dinitro-oxyhydrochinon-trimethyläther aus 3.4.5-Trinitro-veratrol beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol (BLANKSMA, R. 24, 318; C. 1912 II, 339). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther.

**5.6-Dinitro-oxyhydrochinon-triäthyläther**  $C_{12}H_{16}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H(O \cdot C_2H_5)_3$ . B. Aus 3.4.5-Trinitro-brenzcatechin-diäthyläther beim Behandeln mit Natriumäthylat in Alkohol (BLANKSMA, R. 24, 319; C. 1912 II, 339). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther.

**2.4-Dimethoxy-1-mercapto-benzol, 2.4-Dimethoxy-phenylmercaptan**  $C_8H_{10}O_2S = HS \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Bei der Reduktion von 1.3-Dimethoxy-benzol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit Zinn und konz. Salzsäure, neben 2.4-Dimethoxy-1.5-dimercapto-benzol und Resorcindimethyläther (POLLAK, WIENERBERGER, M. 35, 1489). — Hellgelbes Öl von unangenehmem Geruch.  $Kp_{760}$ : 159—160°. — Gibt in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd ein gelbliches, amorphes, nahezu unlösliches Oxydationsprodukt.

**2.4-Dimethoxy-1-methylmercapto-benzol**  $C_9H_{12}O_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2.4-Dimethoxy-1-mercapto-benzol beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge (POLLAK, WIENERBERGER, M. 35, 1491). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 33—37°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**2'-Nitro-2.4-dioxy-diphenylsulfid**  $C_{12}H_8O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid (S. 157) und Resorcin in Äther (ZINCKE, FARR, A. 391, 87). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 150—151°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Löst sich in verd. Alkalien mit rotbrauner Farbe.

**4'-Nitro-2.4-dioxy-diphenylsulfid**  $C_{12}H_8O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid (S. 160) und Resorcin in Äther (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 26). — Gelbe Schuppen (aus verd. Eisessig). F: 182°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Benzin. Löst sich in Alkalien mit roter Farbe.

**2'.4'.6'-Trinitro-2.4-dimethoxy-diphenylsulfid**  $C_{14}H_{10}O_7N_3S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot S \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2.4-Dimethoxy-1-mercapto-benzol und Pikrylchlorid in alkoh. Lösung (POLLAK, WIENERBERGER, M. 35, 1490). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in Eisessig, Essigester, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Äther und Ligroin.

**[2.4-Dioxy-phenyl] - [1-ohlor-naphthyl-(2)] - sulfid**  $C_{16}H_{11}O_2ClS = C_{10}H_6Cl \cdot S \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Durch Kochen von [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid mit Resorcin in Benzol (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 766). — Blättchen (aus Benzol + Benzin). F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Benzin.

**2.4-Dimethoxy-1-acetylmercapto-benzol**  $C_{10}H_{12}O_2S = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 2.4-Dimethoxy-1-mercapto-benzol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Kaliumacetat (POLLAK, WIENERBERGER, M. 35, 1490). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt zwischen 48° und 66°.

**2'-Nitro-2,4-diacetoxy-diphenylsulfid**  $C_{14}H_{13}O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 2'-Nitro-2,4-dioxy-diphenylsulfid mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, FARR, A. 391, 87). — Hellgelbe Tafeln (aus Essigsäure). F: 102—103°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

**4'-Nitro-2,4-diacetoxy-diphenylsulfid**  $C_{14}H_{13}O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 4'-Nitro-2,4-dioxy-diphenylsulfid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 26). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Eisessig.

**[2,4-Diacetoxy-phenyl]-[1-chlor-naphthyl-(2)]-sulfid**  $C_{20}H_{19}O_4ClS = C_{10}H_7Cl \cdot S \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von [2,4-Dioxy-phenyl]-[1-chlor-naphthyl-(2)]-sulfid mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, EISMAYER, B. 51, 766). — Nadeln (aus Benzin). F: 83—84°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzin.

**S-[2,4-Dimethoxy-phenyl]-thioglykolsäure**  $C_{10}H_{11}O_4S = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2,4-Dimethoxy-1-mercapto-benzol und Chloressigsäure in Kalilauge (POLLAK, WIENERBERGER, M. 35, 1489). — Krystalle (aus Wasser). F: 92—96°.

**1,4-Dioxy-2-methylmercapto-benzol, Methyl-[2,5-dioxy-phenyl]-sulfid, Methylmercapto-hydrochinon**  $C_7H_7O_2S = (HO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Durch Reduktion von 2-Methylmercapto-benzochinon-(1,4) oder von dem aus 1-Oxy-3-methylmercapto-4-amino-benzol und verd. Chromschwefelsäure entstehenden Chinhydron mit Schwefeldioxyd (ZINCKE, MÜLLER, B. 46, 1781). — Nadeln (aus Wasser). F: 83°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Färbt sich an der Luft dunkel. Gibt beim Behandeln mit  $FeCl_3$  oder verd. Chromsäure 2-Methylmercapto-benzochinon-(1,4).

**[2,5-Dioxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-sulfon**  $C_{18}H_{15}O_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5(OH)_2$ . *B.* Man verreibt 20 g  $\alpha$ -Naphthalinsulfinsäure mit 11 g Chinon und etwas Wasser (HINSBERG, B. 50, 956). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 208°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in heißer konzentrierter Schwefelsäure ist schmutzigrün.

**[2,5-Dimethoxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-sulfon**  $C_{18}H_{15}O_6S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von [2,5-Dioxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-sulfon mit Methyljodid in wäbrig-methylalkoholischer Natronlauge (HINSBERG, B. 50, 956). — Würfelförmige Krystalle (aus Eisessig). F: 205°. Destilliert beim Erhitzen fast unzersetzt. Schwer löslich in Methanol, ziemlich leicht in Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

**[2,5-Dioxy-phenyl]-[naphthyl-(2)]-sulfon**  $C_{18}H_{15}O_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5(OH)_2$ . *B.* Durch Verreiben äquivalenter Mengen von  $\beta$ -Naphthalinsulfinsäure und Chinon bei Gegenwart von wenig Wasser (HINSBERG, B. 50, 955). — Prismen (aus starker Essigsäure). F: 216°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen schmutzigrün. Die gelbe Lösung des Natriumsalzes in Wasser gibt mit Kaliumferrioyanid eine braunrote Fällung.

**Bis-[2,5-dimethoxy-phenyl]-sulfoxyd, 2,5,2',5'-Tetramethoxy-diphenylsulfoxyd**  $C_{18}H_{15}O_5S = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3]_2SO$  (S. 1092). *B.* In geringer Menge beim Behandeln der Magnesiumverbindung aus Bromhydrochinondimethyläther mit Thionylchlorid (GRIGNARD, ZOB, C. r. 150, 1179). — Krystalle (aus Methanol). F: 124—125°.

**1,4-Diacetoxy-2-methylmercapto-benzol, Methylmercapto-hydrochinondiacetat**  $C_{11}H_{13}O_6S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Kochen von Methylmercapto-hydrochinon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, MÜLLER, B. 46, 1781). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol.

**Bis-[5-brom-4-methoxy-2-(4-methoxy-2-äthoxy-phenylsulfon)-phenyl]-disulfid**  $C_{32}H_{33}O_{10}Br_2S_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br(O \cdot CH_3) \cdot S]_2$ . *B.* Durch Kochen von 1-Methoxy-3-[4-methoxy-2-äthoxy-phenylsulfon]-benzol-sulfinsäure-(4)  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot SO_3 \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot SO_2H$  mit Bromwasserstoff in Eisessig (FRIES, ENGELBERTZ, A. 407, 217). — Kryställchen (aus Xylol). F: 225°. Schwer löslich in Alkohol, Benzin und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Xylol. Löst sich in konz. Schwefelsäure unter HBr-Entwicklung mit roter, später blauer Farbe.

**2,4-Dimercapto-1-methylmercapto-benzol**  $C_7H_7S_3 = (HS)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von 1-Methylmercapto-benzol-disulfonsäure-(2,4)-dichlorid mit Zinn und Salzsäure (POLLAK, M. 35, 1450). — Gelbliches, übelriechendes Öl.  $Kp_{16}$ : 182—184°. — Gibt in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd einen hellgelben, amorphen, nahezu unlöslichen Niederschlag.

**1,2,4-Tris-methylmercapto-benzol**  $C_7H_7S_3 = C_6H_5(S \cdot CH_3)_3$ . *B.* Durch Behandeln von 2,4-Dimercapto-1-methylmercapto-benzol mit Dimethylsulfat und Kalilauge (POLLAK, M. 35, 1453). — Nadeln (aus Ligroin). F: 49—53°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

**1-Methylmercapto-2.4-bis-[2.4.6-trinitro-phenylmercapto]-benzol**  $C_{11}H_9O_3N_6S_3 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4[S \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$ . B. Durch Umsetzen von 2.4-Dimercapto-1-methylmercapto-benzol mit Pikrylchlorid in alkoh. Lösung (POLLAK, M. 35, 1452). — Krystalle mit 2 Mol Eisessig (aus Eisessig). F: 228—231°.

**1-Methylmercapto-2.4-bis-acetylmercapto-benzol**  $C_{11}H_{12}O_4S_3 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4(S \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von 2.4-Dimercapto-1-methylmercapto-benzol mit Essigsäure-anhydrid und Kaliumacetat (POLLAK, M. 35, 1452). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 62—66°.

**1-Methylmercapto-2.4-bis-carboxymethylmercapto-benzol**  $C_{11}H_{10}O_6S_3 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch Umsetzen von 2.4-Dimercapto-1-methylmercapto-benzol mit Chloressigsäure in Kalilauge (POLLAK, M. 35, 1451). — Nadeln (aus Wasser). F: 157° bis 160°.

**3. 1.3.5-Trioxo-benzol, Phloroglucin**  $C_6H_3O_3 = C_6H_3(OH)_3$  (S. 1092). B. In geringer Menge neben  $\beta,\beta$ -Dioxo-n-capronsäurechlorid bei der Einw. von Malonylchlorid auf Aceton in Gegenwart von  $CaCO_3$  (KOMNINOS, C. r. 167, 781; Bl. [4] 23, 452). Entsteht quantitativ beim Kochen von  $\beta,\beta$ -Dioxo-n-capronsäurechlorid mit Wasser und  $CaCO_3$  (K.).

S. 1094, Z. 4 v. o. statt „Syst. No. 4865“ lies „Bd. VIII, S. 576“.

**Darst.** Man reduziert 2.4.6-Trinitro-benzoesäure mit Zinn und Salzsäure und kocht die mit Natronlauge teilweise neutralisierte Reaktionsflüssigkeit längere Zeit unter Luftaus-schluß; Ausbeute ca. 50% der Theorie (Organic Syntheses 9 [New York 1929], S. 74).

**Physikalische Eigenschaften.** Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, Bl. [4] 9, 181, 812. — Bei 20—25° lösen 100 g reines Pyridin 296 g Phloroglucin; 100 g 50%iges wäßr. Pyridin lösen 134 g (DEHN, Am. Soc. 39, 1401). Ebullioskopisches Verhalten in wäßr. Lösung: PEDDLE, TURNER, Soc. 99, 690. Oberflächenspannung einer 1%igen wäßr. Lösung: BERCZELLER, Bio. Z. 96, 204. Elektrische Leitfähigkeit von Phloroglucin in Wasser: CALCAGNI, G. 44 II, 454; BÖSEKEN, B. 46, 2616; B., VAN ROSSEM, R. 30, 404; in wäßr. Borsäure-Lösung: B.; B., VAN R. Zerstäubungs-Elektrizität von Phloroglucin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, Ann. Phys. [4] 51, 546. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser bei 25° (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet):  $k = 4,5 \times 10^{-10}$  (CALCAGNI, G. 44 II, 454). Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Phloroglucin: FISCHER, BRIEGER, Ph. Ch. 80, 441 ( $H_2O_2$ -Zersetzung durch basische Ferrichloride); MOUREU, DUFRAISSE, ROBIN, POUGET, C. r. 170, 26; A. ch. [9] 15, 190 (Polymerisation von Acrolein).

**Chemisches Verhalten.** Beim Erhitzen von Phloroglucin mit NaOH in Gegenwart von Sauerstoff auf 340° wird Wasserstoff entwickelt (BOSWELL, DICKSON, Am. Soc. 40, 1786)<sup>1)</sup>. Geschwindigkeit der Oxydation durch konz. Schwefelsäure bei 200°: MILBAUER, NEMEC, J. pr. [2] 99, 99. Beim Kochen mit Kaliumnitrit in Soda-Lösung bei Gegenwart von Kaliumferro- (oder ferri-)cyanid bei gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff entwickeln sich Stickoxyde (BAUDISCH, B. 51, 797). Phloroglucin gibt beim Behandeln mit Ameisensäure Phlorogluclid (CROSS, BEVAN, Soc. 99, 1456). Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid und 20%iger wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbad 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) und 1.1.3.3.5.5-Pentamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (HERZIG, ERTHAL, M. 31, 827). Beim Erwärmen mit Äthyljodid und 20%iger wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbad erhält man 1.1.3.3.5.5-Penta-äthyl-cyclohexantrion-(2.4.6) und den Äthyläther des 1.1.3.3.5.5-Pentaäthyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) (H., E., M. 32, 501). Verhalten bei der Umsetzung mit 1 Mol Resorcin und Ameisensäure: CR., B., Soc. 99, 1456. Phloroglucin kondensiert sich mit Acetaldehyd in Gegenwart von wenig Schwefelsäure zu einer amorphen Verbindung  $C_{10}H_{11}O_4$ , deren Triacetat ebenfalls amorph ist (WENZEL, M. 34, 1923). Nach WENZEL (M. 34, 1915) führt die Kondensation von Phloroglucin mit Aldehyden zu Gemischen amorpher Verbindungen. (Glycerinaldehyd kondensiert sich . . . mit Phloroglucin zu einer Verbindung  $C_{18}H_{16}O_6$  (WOHL, NEUBERG, B. 33, 3104); vgl. jedoch Wz., M. 34, 1920, 1937). Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Phloroglu- und l-Arabinose bzw. l-Xylose in Gegenwart von Salzsäure: Wz., M. 34, 1943. (Vanillin kondensiert sich mit Phloroglucin . . . zu 2.4.6.2'.4'.6'.4''-Heptaoxy-3''-methoxy-triphenylmethan (ETTI, M. 3, 640); vgl. jedoch Wz., M. 34, 1952). Bei der Einw. von rauchender Salzsäure auf eine Lösung von Phloroglucin in überschüssigem Acetylacetone entsteht außer 5.7-Dioxy-2.4-dimethyl-benzopyroxoniumchlorid eine orangefarbene Verbindung  $C_{17}H_{14}O_8 + HCl$  (COLLIE, WHITE, Soc. 107, 376). Gibt mit Chinon in Äther + Petroläther eine Additionsverbindung (SIEGMUND, J. pr. [2] 83, 553). Phloroglucin gibt in Essigester

<sup>1)</sup> Vgl. S. 74 Anm. 1.



in Gegenwart von  $FeCl_3$  mit Acetylchlorid je nach den Bedingungen vorwiegend 2,4-Diacetyl-phloroglucin oder vorwiegend 2,4,6-Triacetyl-phloroglucin (GÖSCHKE, TAMBOUR, B. 45, 1237). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von Phloroglucin und Acetonitril und nachfolgendes Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht Phloracetophenon (HÖRSCH, B. 48, 1129); über analoge, meist in Gegenwart von  $ZnCl_2$  ausgeführte Kondensationen mit anderen Säurenitrilen vgl. H.; H., v. ZARZECKI, B. 50, 463; E. FISCHER, NOUVEAU, C. 1916 II, 1025; B. 50, 617; KARRER, Helv. 2, 473. Phloroglucin kondensiert sich mit Zimtsäurenitril zu 5,7-Dioxy-4-phenyl-3,4-dihydro-cumarin, mit Phenylpropionsäure-äthylester zu 5,7-Dioxy-4-phenyl-cumarin (F., N., B. 50, 694, 700). Kinetik der Bildung von Phloroglucin-carbonsäure aus Phloroglucin und  $KHCO_3$  in wäßr. Lösung: PIAZZA, Ph. Ch. 93, 183. Phloroglucin kondensiert sich mit  $\alpha$ -Chlor-acetessigester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu 3-Chlor-5,7-dioxy-4-methyl-cumarin (DEY, Soc. 107, 1648). Aus Phloroglucin und  $\alpha$ -Phenyl-acetessigsäureäthylester erhält man 5,7-Dioxy-4-methyl-3-phenyl-cumarin (JACOBSON, GHOSH, Soc. 107, 1056; vgl. BAKER, ROBINSON, Soc. 127, 1982; B., Soc. 127, 2354; 1927, 2898; BARCELINI, G. 55, 947); analog reagiert Phloroglucin mit  $\alpha$ -Benzyl-acetessigsäureäthylester (J., GH., Soc. 107, 433; vgl. BAKER, Soc. 127, 2353) und mit  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäureäthylester (J., GH., Soc. 107, 965; vgl. B., Soc. 127, 2354). Durch Kondensation mit Benzocetodinitril  $C_6H_5 \cdot C(NH) \cdot CH_2 \cdot CN$  erhält man 5,7-Dioxy-4-phenyl-cumarin (SONN, B. 51, 823); analog verläuft die Reaktion mit 4-Methoxy-benzoylessigsäurenitril (SONN). Phloroglucin gibt mit Aceton- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 5,7-Dioxy-cumarin-essigsäure-(4) (DEY, Soc. 107, 1642).

**Biochemisches Verhalten.** Phloroglucin wird nach Verfütterung an Kaninchen im Harn als Phloroglucin-glucuronsäure ausgeschieden (SERA, H. 90, 258). — Über die physiologische Wirkung des Phloroglucins vgl. A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 954; ferner z. B. HAROLD, NIEBENSTEIN, ROAF, C. 1911 I, 580. Phloroglucin bindet Hämoglobine (WALBUM, C. 1910 II, 1486). Schädigende Wirkung auf die Keimung von Samen: SIGMUND, Bio. Z. 62, 345; IWANOFF, Bio. Z. 32, 94; vgl. a. CAMERON, J. phys. Chem. 14, 422. Desinfizierende Wirkung: COOPER, Biochem. J. 7, 177.

**Analytisches.** Die wäßr. Lösung von Phloroglucin färbt sich mit  $FeCl_3$  tiefrot; beim Aufbewahren an der Luft wird diese Lösung langsam bräunlichrot und wirkt dann stark reduzierend auf sodaalkalische Methylblau-Lösung (BAUDISCH, Bio. Z. 92, 189). Die hellgelbe Lösung von Phloroglucin in sodaalkalischer Kaliumferrocyanid-Lösung färbt sich beim Aufbewahren an der Luft tiefrot (B., B. 51, 799). Die heiße wäßrige Lösung wird beim Schütteln mit wenig Natronlauge und Luft oder  $H_2O_2$  blauviolett (SCHWEKET, Bio. Z. 54, 283). Jod-Kaliumjodid-Lösung wird durch heiße wäßrige Phloroglucin-Lösung entfärbt; die entfärbte Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge hellbraun, beim Kochen hellrot-violett (SCH.). Gibt beim Erwärmen mit Chloroform in wäßr. Natronlauge eine gelbe, in alkoh. Natronlauge eine orangefarbene Färbung (FORMÁNEK, KNOP, Fr. 56, 295). Phloroglucin gibt mit einer Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd in 50%iger Schwefelsäure eine rote Färbung; eine verdünnte, wäßrig-alkoholische Lösung von Phloroglucin färbt sich mit dem Reagens sofort rosa, dann rot und scheidet schließlich einen roten Niederschlag ab; diese Reaktion ist sehr empfindlich (JOACHIMOWITZ, Bio. Z. 82, 324). Über die beim Erwärmen von Phloroglucin mit Pentosen (bzw. Pentosanen) und Salzsäure eintretende Farbreaktion und ihre Verwendung zum Nachweis von Pentosen vgl. Hptw. Bd. I, S. 858; A. W. VAN DER HAAR, Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glucosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren [Berlin 1920], S. 39. Die Bildung eines grünschwarzen Niederschlages von Furfural-Phloroglucid bei der Reaktion zwischen Phloroglucin, Furfural und Salzsäure läßt sich zum Nachweis von Phloroglucin (SANCHEZ, Bl. [4] 9, 1058) sowie zur gravimetrischen Bestimmung von Phloroglucin (VOTOČEK, POTMEŠIL, B. 49, 1186), Pentosen (v. d. HAAR, l. c. S. 63; vgl. Hptw. Bd. I, S. 858, 863, 873) und Glucuronsäure (v. d. HAAR, l. c. S. 71; Hptw. Bd. III, S. 886) verwenden. Spektroskopischer Nachweis von Phloroglucin als Phloroglucinphthalein: FORMÁNEK, KNOP, Fr. 56, 295.

$2C_6H_4O_3 + HBr$ . B. Durch Einleiten von HBr in eine Suspension von wasserfreiem Phloroglucin in Benzol (GOMBERG, CONE, A. 376, 237). — Verbindung mit Kaliumacetat  $C_6H_4O_3 + KC_2H_3O_2$ . Rötliche Krystallkörner (WEINLAND, BARLOOHER, B. 52, 149).

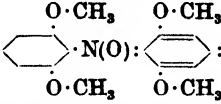
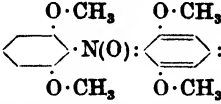
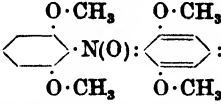
#### Umwandlungsprodukte des Phloroglucins von unbekannter Konstitution.

Phloroglucid  $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_8(OH)_2$  (S. 1099). B. Bei Einw. von Ameisensäure auf Phloroglucin (CHASS, BEVAN, Soc. 99, 1456).

Verbindung  $C_{12}H_{10}O_6$  (S. 1100) von WOHL, NEUBERG, B. 33, 3104. Zur Zusammensetzung vgl. WENZEL, M. 24, 1920 1937.

## Funktionelle Derivate des Phloroglucins.

**1.3-Dioxy-5-methoxy-benzol**, Phloroglucinmonomethyläther  $C_7H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 1101). Gibt bei der Kondensation mit 1-Xylose eine Verbindung  $C_{12}H_{12}O_6$  (?) (amorph; leicht löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Petroläther) (WENZEL, M. 34, 1951). Durch Kondensation mit Buttersäurenitril durch Chlorwasserstoff und  $ZnCl_2$  in Äther. Lösung und Kochen des entstandenen Ketimids mit Wasser entstehen nebeneinander Phlorbutyrophenon-4- und 6-methyläther (KARBER, Helv. 2, 478); bei der analogen Reaktion mit Benzonnitril entsteht nur 2.4-Dioxy-6-methoxy-benzophenon (K., Helv. 2, 488).

**1.3.5-Trimethoxy-benzol**, Phloroglucintrimethyläther  $C_7H_8O_3 = C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$  (S. 1101). B. Aus Phloroglucindimethyläther durch Behandeln mit Methyljodid in wäBr. Kalilauge (HEBZIG, ERTHAL, M. 32, 498) oder mit Dimethylsulfat und Natronlauge (MAUTHNER, J. pr. [2] 87, 408). — F: 54–55° (H., E.). — Gibt bei Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig und folgender Umsetzung mit wäBr. Perchlorsäure-Lösung die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 1870) (K. H. MEYER, BILLROTH, B. CH<sub>3</sub> · O ·  : O ·  : O ·   $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ ClO_4 \end{matrix}$  52, 1488). — Phloroglucintrimethyläther liefert mit Bromacetyl bromid in  $CS_2$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  ein Gemisch von  $\omega$ -Chlor- und  $\omega$ -Brom-2-oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon (DUMONT, TAMBOR, B. 43, 1969; vgl. FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, A. 441, 160, 169). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in Eisessig 2-Benzolazo-phloroglucintrimethyläther (K. H. MEYER, LENHARDT, A. 398, 76); reagiert analog mit p-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd (M., L.). S. 1103, Zeile 22 v. o. statt „1-Methoxy-3.5-diäthoxy-phloroglucin“ lies „1-Methoxy-3.5-diäthoxy-benzol“.

**Phloroglucinindiacetat**  $C_{10}H_{10}O_6 = HO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von 4 g wasserfreiem Phloroglucin mit 2 g geschmolzenem, etwas wasserhaltigem Natriumacetat und 6 g Essigsäureanhydrid (HELLER, B. 45, 421, 2390 Anm.). — Blättchen (aus Wasser). F: 104°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig in der Kälte sowie in heißem Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin. — Gibt in Alkohol mit  $FeCl_3$  eine violettrote Färbung.

**Phloroglucintriacetat**  $C_{13}H_{12}O_6 = C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$  (S. 1104). B. Aus Phloroglucin durch Erhitzen mit 1 Tl. geschmolzenem Natriumacetat und 5 Tln. Essigsäureanhydrid (HELLER, B. 45, 421).

**Phloroglucin-O.O.O-tricarbonsäure-trimethylester**, Phloroglucin-trikohlen-säure-trimethylester  $C_{13}H_{12}O_9 = C_6H_3(O \cdot CO_2 \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Schütteln von Phloroglucin mit Chlorameisensäuremethylester in Natronlauge (E. FISCHER, A. 371, 304; vgl. FREUDENBERG, B. 53, 1425). — Prismen (aus Aceton + Wasser). F: 99–100° (kor.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Essigester in der Wärme, sowie in Aceton und Chloroform, ziemlich löslich in Äther, schwer in Wasser und Petroläther.

## Substitutionsprodukte des Phloroglucins.

**Trichlorphloroglucin-dimethyläther**  $C_6H_3O_3Cl_3 = HO \cdot C_6Cl_3(O \cdot CH_3)_2$ .

S. 1104, Z. 26 v. u. statt „2.4.5.5“ lies „2.4.6.6“.

**Dibromphloroglucin**  $C_6H_4O_3Br_2 = C_6HBr_2(OH)_2$ . B. Durch Behandeln von Phloroglucincarbonsäure oder Phloroglucin mit wenig Brom in Eisessig-Lösung (v. HEMMELMAYR, M. 32, 778). — Nadeln mit  $5\frac{1}{2}$  Mol  $H_2O$  (aus heißem Wasser). F: 171–172°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, löslich in heißem Benzol. Löst sich mit orangefarbener Farbe in Sodälösung und Ammoniak. Färbt sich mit siedender Kalilauge erst blauviolett, später rotgelb.

**Dibromphloroglucin-triacetat**  $C_{13}H_{10}O_6Br_2 = C_6HBr_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Dibromphloroglucin durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (v. HEMMELMAYR, M. 32, 778). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128–129°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heißem Alkohol.

**Tribromphloroglucin**  $C_6H_3O_3Br_3 = C_6Br_3(OH)_3$  (S. 1105). B. Durch Erhitzen von 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin mit Brom in Chloroform-Lösung auf 100° im geschlossenen Rohr (HELLER, B. 45, 425). Durch Bromieren von 2.4-Diacetyl-phloroglucin in Chloroform-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (H.).

**Jodphloroglucintrimethyläther**  $C_7H_{11}O_3I = C_6H_3I(O \cdot CH_3)_3$ . B. Aus Phloroglucin-trimethyläther durch Behandeln mit Jod und Quecksilberoxyd in alkoh. Lösung (KAUFFMANN, KRESER, B. 46, 3792 Anm.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 121°.

**Nitrophloroglucin**  $C_6H_4O_5N = O_2N \cdot C_6H_3(OH)_2$  (S. 1106). B. Aus Lokansäure (Syst. No. 4776) und verd. Salpetersäure (RÜDIGER, Ar. 252, 180). Man erwärmt eine konz.

Lösung von Phloroglucin in verd. Salpetersäure während 3 Stdn. auf 80° (R.). — Rubinrote, aromatisch riechende Krystalle mit 1 Mol  $H_2O$  (aus Wasser). F: 189—191°. Schmilzt wasserfrei bei 205°. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure Aminophloroglucin (LEUCHS, THEODORESCU, B. 48, 1247).

*Schwefelanalogen des Phloroglucins und seine Derivate.*

**1.3.5-Trimercapto-benzol**, Trithiophloroglucin  $C_6H_3S_3 = C_6H_3(SH)_3$  (S. 1107). Gibt beim Behandeln mit Chlor in Eisessig Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-trichlorid (POLLAK, TUCAKOVIĆ, M. 81, 705).

**Trithiophloroglucin-S.S.S.-triessigsäure**  $C_{12}H_{11}O_6S_3 = C_6H_3(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_3$ . B. Aus Trithiophloroglucin und Chloressigsäure in Kalilauge (POLLAK, TUCAKOVIĆ, M. 81, 706). — Nadeln. F: 179—180°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser.

**Triäthylester**  $C_{18}H_{21}O_6S_3 = C_6H_3(S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ . Ist bei Zimmertemperatur flüssig (POLLAK, TUCAKOVIĆ, M. 81, 706).

**2-Chlor-1.3.5-trimercapto-benzol**, Chlor-trithiophloroglucin  $C_6H_2ClS_3 = C_6H_2Cl(SH)_3$ . B. Durch Erhitzen von 2-Chlor-benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-trichlorid mit Zinn und Salzsäure (POLLAK, v. FIEDLER, ROTZ, M. 39, 198). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 64—67°. Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. — Wird leicht oxydiert.

**2-Chlor-1.3.5-tris-methylmercapto-benzol**, Chlor-trithiophloroglucin-trimethyläther  $C_9H_{11}ClS_3 = C_6H_2Cl(S \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Behandeln von Chlor-trithiophloroglucin mit Dimethylsulfat in Kalilauge (POLLAK, v. FIEDLER, ROTZ, M. 39, 199). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92—94°. Leicht löslich in Benzol und Ligroin.

**Chlor-trithiophloroglucin-S.S.S.-triessigsäure**  $C_{12}H_{11}O_6ClS_3 = C_6H_2Cl(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_3$ . B. Aus Chlor-trithiophloroglucin und Chloressigsäure in Kalilauge (POLLAK, v. FIEDLER, ROTZ, M. 39, 199). — Nadeln (aus Wasser). F: 199—200°.

**2-Nitro-1.3.5-tris-methylmercapto-benzol**, Nitro-trithiophloroglucin-trimethyläther  $C_9H_{11}O_3NS_3 = O_2N \cdot C_6H_2(S \cdot CH_3)_3$ . B. Aus Trithiophloroglucin-trimethyläther durch Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (POLLAK, TUCAKOVIĆ, M. 81, 707). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen rot und schmilzt bei 148—150°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Petroläther. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure grünlich bis blau.

## 2. Trioxy-Verbindungen $C_7H_8O_3$ .

**1. 2.3.4-Trioxo-toluol, 4-Methyl-pyrogallol**  $C_7H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_3$ . B. Aus Pyrogallolaldehyd durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1492). — Nadeln. F: 140—141°.

**2. 2.3.5-Trioxo-toluol, 6-Methyl-oxhydrochinon**  $C_7H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_3$ . B. 2.5-Dioxy-3-methoxy-toluol  $C_8H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 1108). (Durch Reduktion des 6-Methoxy-toluchinons<sup>1</sup>) . . . . B. 36, 894; vgl. MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1490).

**5-Oxy-2.3-dimethoxy-toluol**  $C_8H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von diazotiertem 5-Amino-2.3-dimethoxy-toluol mit verd. Schwefelsäure (MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1491). — Platten (aus Benzol). F: 140—141°. — Gibt beim Erwärmen mit  $PbO_2$  und verd. Schwefelsäure 6-Methoxy-toluchinon<sup>1</sup>).

**4-Chlor-2.3.5-trioxy-toluol**  $C_7H_7O_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(OH)_3$ . B. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Suspension von 5-Chlor-6-oxo-toluchinon<sup>1</sup> in Wasser (HENRICH, TAUBERT, BIEKNER, B. 45, 309). — Nadeln (aus Benzol). F: 137,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure. Die Lösung in Natronlauge ist grün und wird an der Luft rot.

**3. 2.3.6-Trioxo-toluol, 3-Methyl-oxhydrochinon**  $C_7H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_3$ .

**3.6-Dioxy-2-methoxy-toluol**  $C_8H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Man oxydiert 3-Amino-2-methoxy-toluol mit verd. Chromschwefelsäure und reduziert das entstandene Chinon mit Schwefeldioxyd in Wasser (MAJIMA, OKAZAKI, B. 49, 1490). — Nadeln (aus Ligroin). F: 117—118°.

**5-Chlor-2.3.6-trioxy-toluol**  $C_7H_7O_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(OH)_3$ . B. Durch Einleiten von Chlor in eine konz. Salzsäure enthaltende Lösung von 5-Chlor-6-amino-2.3-dioxy-toluol in

<sup>1</sup>) Besäuerung des Toluchinons:  $(CH_3)_2C_6H_3(O)_3$ <sup>14</sup>.

Eisessig und Behandeln des Reaktionsproduktes in Alkohol mit Zinnchlorür-Lösung (ZINCKE, A. 417, 230). Durch Reduktion von 1.4.4.5.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexantrion-(2.3.6) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Z., SCHÜRMANN, A. 417, 245). — Nadeln (aus Benzol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Wasser, schwer in Benzol. Die gelbe Lösung in Alkalien wird rasch dunkler. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure 6-Chlor-3-oxo-toluchinon<sup>1)</sup> (?).

**5-Chlor-2.3.6-triacetoxy-toluol**  $C_{13}H_{13}O_6Cl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . B. Aus 5-Chlor-2.3.6-trioxy-toluol durch Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, A. 417, 231; Z., SCHÜRMANN, A. 417, 246). — Nadeln (aus verd. Methanol oder Essigsäure). F: 97°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**4. 2.4.5-Trioxy-toluol, 5-Methyl-oxhydrochinon**  $C_7H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH)_3$ .

**2.5-Dioxy-4-methoxy-toluol**  $C_8H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die wäßr. Suspension von 5-Methoxy-toluchinon<sup>1)</sup> (LUFF, PERKIN, ROBINSON, Soc. 97, 1137). — Nadeln (aus Wasser). F: 124°. Löslich in organischen Flüssigkeiten und in heißem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit  $FeCl_3$  das Ausgangsmaterial zurück.

**2.4.5-Trimethoxy-toluol**  $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Schütteln von 2.5-Dioxy-4-methoxy-toluol mit Dimethylsulfat und Kalilauge bei  $-10^\circ$  (LUFF, PERKIN, ROBINSON, Soc. 97, 1137). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 55°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Petroläther. — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Asaronsäure.

**3.6-Dichlor-2.4.5-trioxy-toluol**  $C_8H_6O_3Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl_2(OH)_2$  (vgl. S. 1109)<sup>2)</sup>. B. Durch Reduktion von 1.3.3.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexantrion-(2.4.5) mit Zinnchlorür und Salzsäure (ZINCKE, SCHÜRMANN, A. 417, 250). — Weiße, leicht rötlich werdende Nadeln (aus Benzol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Wasser, schwer in Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure 3.6-Dichlor-5-oxo-toluchinon<sup>1)</sup>. — Die farblose Lösung in Alkalien oder Sodalösung wird bald gelbrün und schließlich violett.

**3.6-Dichlor-2.4.5-triacetoxy-toluol**  $C_{13}H_{10}O_6Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 3.6-Dichlor-2.4.5-trioxy-toluol durch Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, SCHÜRMANN, A. 417, 250). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 151°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig.

**5. 2.4.6 - Trioxy - toluol, Methylphloroglucin**  $C_7H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH)_3$  (S. 1109). B. Durch längeres Kochen von salzsaurem 2.4.6-Triamino-1-methyl-3-tert.-butylbenzol mit Wasser bei gleichzeitigem Durchleiten von  $CO_2$  (HERZIG, WENZEL, M. 37, 573). (Durch Spaltung von Methylendiphloroglucin . . . (BOEHM, A. 329, 272); vgl. KARRER, Helv. 2, 476). — Krystalle mit  $3H_2O$  (aus Eisessig + Xylol). F: 213–215° (H., W.). — Gibt bei der Kondensation mit Buttersäurenitril in Äther durch Chlorwasserstoff und  $ZnCl_2$  ein Ketimid, das beim Kochen mit Wasser 2-Methyl-4-butyryl-phloroglucin liefert (K.). S. 1109, Z. 18 v. u. statt „ $C_{23}H_{38}O_{12}$  (Syst. No. 4865)“ lies „ $C_{35}H_{40}O_{12}$  (Bd. VIII, S. 576)“.

**2.6-Dioxy-4-methoxy-toluol**  $C_8H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 1110). Gibt bei der Kondensation mit Buttersäurenitril ein Ketimid, das beim Kochen mit Wasser 2-Methyl-4-butyryl-phloroglucin-5-methyläther liefert (KARRER, Helv. 2, 480).

**2.4.6-Triacetoxy-toluol**  $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$  (S. 1111). B. Durch Erhitzen von Methylphloroglucin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZIG, WENZEL, M. 37, 575). — F: 76° (einmal wurde ein Präparat vom Schmelzpunkt 54–56° erhalten).

**2.4.6-Trimercapto-toluol, Methyl-trithiophloroglucin**  $C_7H_8S_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(SH)_3$ . B. Durch Reduktion von Toluol-trisulfonsäure-(2.4.6)-trichlorid mit Zinn und konz. Salzsäure (POLLAK, TVCAKOVIĆ, M. 31, 697). — Nadeln (aus Alkohol). F: 49–53°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich in Alkohol,  $CS_2$  und Chloroform, schwer in Äther. Löslich in Alkalien. — Luftsauerstoff und Oxydationsmittel oxydieren leicht zu höherschmelzenden Produkten. Gibt mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag, der schnell rot wird. Liefert in heißem Eisessig beim Einleiten von Chlor das Ausgangsmaterial zurück.

**2.4.6-Tris-methylmercapto-toluol, Methyl-trithiophloroglucin-trimethyläther**  $C_{10}H_{14}S_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(S \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Behandeln von Methyl-trithiophloroglucin mit Diazomethan in Äther oder mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (POLLAK, TVCAKOVIĆ, M. 31, 701). — Nadeln (aus Alkohol). F: 61–63°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol. — Gibt in Eisessig-Lösung mit Salpetersäure je nach den Bedingungen eso-Nitro-methyltrithiophloroglucin-trimethyläther, ein Monosulfoxyd dieser Verbindung oder ein bei 235–237° schmelzendes Produkt.

<sup>1)</sup> Bezifferung des Toluchinons:  $(CH_3)_2C_6H_3(O)_2$ <sup>1,4</sup>.

<sup>2)</sup> Die Beziehung zu der gleichnamigen Verbindung im Hptw. ist unklar; es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß unverändertes Ausgangsmaterial vorgelegen hat.

**2.4.6 - Tris - acetylmercapto - toluol, Methyl - trithiophloroglucin - triacetat**  $C_{11}H_{14}O_2S_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(S \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Kochen von Methyl-trithiophloroglucin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (POLLAK, TUGAKOVIĆ, *M.* 31, 699). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93—95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol und Äther.

**Methyl - trithiophloroglucin - S.S.S.-triessigsäure**  $C_{11}H_{14}O_2S_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(S \cdot CH_3 \cdot CO_2H)_3$ . B. Durch Erwärmen von Methyl-trithiophloroglucin mit Chloroessigsäure in Kalilauge (POLLAK, TUGAKOVIĆ, *M.* 31, 700). — Krystalle (aus Wasser). F: 197—200°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in kaltem Wasser.

**Triäthylester**  $C_{11}H_{20}O_2S_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(S \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ . Krystalle (aus Chloroform + Petroläther bei ca. -70°). F: 30—35° (POLLAK, TUGAKOVIĆ, *M.* 31, 701).

**3-Nitro-2.4.6-tris-methylmercapto-toluol, eso-Nitro-methyltrithiophloroglucin-trimethyläther**  $C_{10}H_{11}O_2NS_3 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)(S \cdot CH_3)_3$ . B. Aus Methyl-trithiophloroglucin-trimethyläther und konz. Salpetersäure in Eisessig-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (POLLAK, TUGAKOVIĆ, *M.* 31, 703). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 84—87°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Petroläther und Chloroform. — Löst sich mit blauer Farbe in konz. Schwefelsäure.

**Monosulfoxyd des eso-Nitro-methyltrithiophloroglucin-trimethyläthers**  $C_{10}H_{11}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)(S \cdot CH_3)_2 \cdot SO \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von Methyl-trithiophloroglucin-trimethyläther in Eisessig-Lösung mit konz. Salpetersäure in der Wärme oder mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (POLLAK, TUGAKOVIĆ, *M.* 31, 703). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 178,5—179,5°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

**6. 3.4.5-Trioxo-toluol, 5-Methyl-pyrogallol**  $C_7H_6O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_3$ .

**4-Oxy-3.5-dimethoxy-toluol**  $C_8H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH)(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 1112). V. und B. Entsteht bei der trocknen Destillation der Holzteile von Urukuri-Nüssen (von *Attalea excelsa*) (FRANK, GNÄDINGER, *C.* 1911 I, 401). — Kp: 265°.

**7. 2.3-Dioxy-benzylalkohol**  $C_7H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ .

**2.3-Dimethoxy-benzylalkohol**  $C_8H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd durch Hydrieren in Essigester in Gegenwart von Platinschwarz (KAUFMANN, MÜLLER, *B.* 51, 123), durch Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 105, 2384) oder durch Behandeln mit 20%iger Kalilauge bei Siedetemperatur (P., R.) bzw. mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (DOUETTEAU, *Bl.* [4] 11, 652). — Vierkantige Säulen (aus Äther + Ligroin). F: 50° (K., M.), 48° (D.), 46—48° (P., R.). Kp<sub>761</sub>: 257—258° (D.). — Das Phenylurethan schmilzt bei 94° (D.).

**2.3-Dimethoxy-benzylacetat**  $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von 2.3-Dimethoxy-benzylalkohol (DOUETTEAU, *Bl.* [4] 11, 653) oder Dimethyl-[2.3-dimethoxy-benzyl]-amin mit Essigsäureanhydrid (D.; TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] 15, 171). — Kp<sub>780</sub>: 278—280° (T., F.); Kp<sub>754</sub>: 278—279°; Kp<sub>15</sub>: 158—160° (D.). D<sub>4</sub>: 1,1621 (D.).

**8. 2.4-Dioxy-benzylalkohol**  $C_7H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**2.4-Dimethoxy-benzylalkohol**  $C_8H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd mit alkoh. Kalilauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 678). — Kp<sub>12</sub>: 177—179°. Löslich in heißem Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

**9. 3.4-Dioxy-benzylalkohol**  $C_7H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**4-Oxy-3-methoxy-benzylalkohol, Vanillylalkohol**  $C_8H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3)$  (*S.* 1113). B. Durch Hydrieren von Vanillin in Methanol, Alkohol oder Äthylacetat in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, *C. r.* 154, 360; *A. ch.* [9] 1, 159). — Monoklin (DUFFOUR, *C.* 1913 II, 1036). F: 115° (V.).

**3.4-Dimethoxy-benzylalkohol, Veratrylalkohol**  $C_8H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 1113). B. Aus 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd durch Hydrieren in Methanol oder Alkohol in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, *C. r.* 154, 360; *A. ch.* [9] 1, 162) oder durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 929). — Kp<sub>12</sub>: 172° (V.); Kp<sub>14</sub>: 169° (T.). D<sub>4</sub>: 1,180 (T.); D<sub>15</sub>: 1,179 (V.). n<sub>D</sub>: 1,555 (V.). — Gibt beim Erwärmen in Eisessig in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-dihydro-anthracen (ROBINSON, *Soc.* 107, 270). — Das Phenylurethan schmilzt bei 118° (T.).

**3-Methoxy-4-äthoxy-benzylalkohol**  $C_{10}H_{14}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5)$ . B. Aus 3-Methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd durch Hydrieren in Äthylacetat in Gegenwart von

Platinschwarz (VAVON, *C. r.* 154, 360; *A. ch.* [9] 1, 163) oder durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 680). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56—57° (V.). Kp<sub>2</sub>: 185—187° (J., H.). Löslich in Äther, Alkohol, Essigester und Benzol (V.).

**3-Methoxy-4-acetoxy-benzylalkohol**  $C_{10}H_{12}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Hydrieren von Vanillinacetat in Alkohol, Äther oder Äthylacetat in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, *C. r.* 154, 360; *A. ch.* [9] 1, 163). — Tetragonale Bipyramiden (DUFFOUR, *C.* 1913 II, 1036). F: 51° (V.). Kp<sub>13</sub>: 194—196° (V.).

**3,4-Dimethoxy-benzylacetat**  $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von Dimethyl-[3,4-dimethoxy-benzyl]-amin mit Essigsäureanhydrid (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] 15, 171). — Viscose Flüssigkeit. Kp<sub>13</sub>: 170—175° (T., *Bl.* [4] 9, 930); Kp<sub>12</sub>: 170° (VAVON, *C. r.* 154, 360; *A. ch.* [9] 1, 162). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,157 (V.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5245 (V.).

**3-Methoxy-4-äthoxy-benzylacetat**  $C_{12}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$ . F: 22—23° (VAVON, *C. r.* 154, 360). Kp<sub>13</sub>: 170—173° (V.).

**3-Methoxy-4-acetoxy-benzylacetat**  $C_{12}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Vanillylalkohol mit Acetanhydrid (VAVON, *A. ch.* [9] 1, 160). — Monokline Tafeln (aus Benzol + Ligroin) (V.; DUFFOUR, *C.* 1913 II, 1036). F: 48° (V.). Kp<sub>12</sub>: 185° (V.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroin (V.).

**3-Methoxy-4-äthoxy-benzylallophanat**  $C_{11}H_{16}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$ . F: 173° (BÉHAL, *Bl.* [4] 25, 479). Löslichkeit bei 17°: 0,039 g in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol, 0,014 g in 100 cm<sup>3</sup> Äther.

**5-Brom-3,4-dimethoxy-benzylalkohol**  $C_9H_{11}O_3Br = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Br(O \cdot CH_3)_2$ . B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf 5-Brom-veratrumaldehyd (PSCHORR, *A.* 391, 32). — Öl. Kp<sub>12</sub>: 190° (korr.).

**6-Brom-3,4-dimethoxy-benzylalkohol**  $C_9H_{11}O_3Br = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Br(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von 6-Brom-veratrumaldehyd mit methylalkoholischer Kalilauge (PSCHORR, *A.* 391, 33). — Sternchen (aus Alkohol). F: 88—91°.

**2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylalkohol**  $C_9H_{11}O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Behandeln von 2-Nitro-veratrumaldehyd mit alkoh. Kalilauge (KAY, PIOTET, *Soc.* 103, 951; JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 679). — Gelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 68—69° (K., P.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (K., P.). — Gibt mit PCl<sub>5</sub> in Benzol (K., P.) oder beim Kochen mit konz. Salzsäure (J., H.) 1<sup>1</sup>-Chlor-2-nitro-3,4-dimethoxy-toluol.

**Methyl-[5-brom-6-nitro-3,4-dimethoxy-benzyl]-äther**  $C_{10}H_{13}O_5NBr = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Br(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ . B. Man setzt 5-Brom-3,4-dimethoxy-benzylalkohol nacheinander mit konz. Bromwasserstoffsäure und mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung um und nitriert das entstandene Reaktionsprodukt (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 922). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

**2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-benzylalkohol**  $C_8H_9O_2Br_2S = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Br_2(OH) \cdot S \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von 2,5,1<sup>1</sup>-Tribrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol mit wäßr. Aceton (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, *A.* 381, 39). — Blättchen (aus Benzol). F: 125—126°. Leicht löslich in Eisessig, Methanol und heißem Benzol, schwer in Benzin. Leicht löslich in Sodälösung und Alkalien.

**Methyl-[2,5-dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-benzyl]-äther**  $C_9H_{10}O_2Br_2S = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Br_2(OH) \cdot S \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 2,5,1<sup>1</sup>-Tribrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol mit Methanol (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, *A.* 381, 39). — Nadeln (aus Benzin). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger leicht in Benzin. Löslich in Sodälösung und Alkalien. — Gibt in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) Methyl-[2,5-dibrom-3-nitro-4-oxy-benzyl]-äther.

**2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-benzylacetat**  $C_{10}H_{10}O_3Br_2S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Br_2(OH) \cdot S \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, *A.* 381, 40. — B. Durch Erhitzen von 2,5,1<sup>1</sup>-Tribrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol mit Eisessig und Natriumacetat (Z., F., K.). — Nadeln (aus Methanol). F: 137°. Leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig. Unlöslich in Sodälösung, löslich in Alkalien unter Zersetzung und vorübergehender Grünfärbung. — Färbt sich mit Sodälösung langsam bläulichgrün.

**2,5-Dibrom-4-acetoxy-3-methylmercapto-benzylacetat**  $C_{12}H_{12}O_5Br_2S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Br_2(S \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 2,5,1<sup>1</sup>-Tribrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol oder von 2,5-Dibrom-4-oxy-3-methylmercapto-benzylacetat mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, *A.* 381, 41). — Nadeln (aus Benzin). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

3. Trioxy-Verbindungen  $C_9H_{10}O_3$ .

1. **2.3.4-Trioxo-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-pyrogallol**  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot C_2H_4(OH)_3$ . B. Durch Reduktion von Gallacetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLEMMENSEN, B. 47, 57). — Platten (aus Chloroform) oder Blättchen (durch Sublimieren). F: 106°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und siedendem Chloroform, schwer in kaltem Chloroform. — Alkalische Lösungen oxydieren sich an der Luft unter Dunkel-färbung. — Gibt mit  $FeCl_3$  in wäBr. Lösung eine tiefblaue, unbeständige Färbung.

2. **2.4.6-Trioxo-1-äthyl-benzol, Äthyl-phloroglucin**  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot C_2H_4(OH)_3$ .

**2.4.6-Trimethoxy-1-äthyl-benzol**  $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_2H_4(O \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Reduktion von 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (RYAN, WALSH, *Proc. Roy. Dublin Soc.* 1916, 118; *Chem. Abstr.* 1916, 2210). — Krystalle. F: 29–30°. — Gibt mit 3.4-Dimethoxy-benzoesäurechlorid in  $CS_2$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-3-äthyl-benzophenon.

3. **2.3.1'-Trioxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.3-dioxy-phenyl]-carbinol,  $\alpha$ -[2.3-Dioxy-phenyl]-äthylalkohol**  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(OH)_2$ .

**1'-Oxy-2.3-dimethoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.3-dimethoxy-phenyl]-carbinol**  $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (PAULY, v. BUTTLAR, A. 383, 284). — Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 151–152° (P., v. B.).  $D_4^{20}$ : 1,1213 (P., v. B.). — Gibt bei der Oxydation mit verd. Chromschwefelsäure 2.3-Dimethoxy-acetophenon (v. KRANNICHFELDT, B. 46, 4016). — Das Phenylurethan schmilzt bei 127° (P., v. B.).

4. **2.5.1'-Trioxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.5-dioxy-phenyl]-carbinol,  $\alpha$ -[2.5-Dioxy-phenyl]-äthylalkohol**  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(OH)_2$ .

**1'-Nitro-2.5.1'-trioxo-1-äthyl-benzol,  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -[2.5-dioxy-phenyl]-äthylalkohol**  $C_9H_9O_3N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(OH)_2$ . B. Durch Umsetzen von 2.5-Dioxy-benzaldehyd mit Nitromethan in alkoh. Kalilauge und folgendes Ansäuern (REMFREY, *Soc.* 99, 287). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182°.

5. **3.4.1'-Trioxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol,  $\alpha$ -[3.4-Dioxy-phenyl]-äthylalkohol**  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(OH)_2$ .

**1'-Oxy-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol**  $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion von 3.4-Dimethoxy-acetophenon mit Natrium in Alkohol (MANNICH, *Ar.* 248, 139). — Dickes Öl.  $Kp_5$ : 156–160°. — Gibt in Äther. Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Gegenwart von  $CaCl_2$  bei 0° 1'-Chlor-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol.

**3.4-Dimethoxy-1'-äthoxy-1-äthyl-benzol**  $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch schwaches Erwärmen von 1'-Chlor-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol mit Natriumäthylat in Alkohol (MANNICH, *Ar.* 248, 141). — Flüssig.  $Kp_5$ : 132°.

**3.4-Dimethoxy-1'-acetoxy-1-äthyl-benzol**  $C_{11}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat (MANNICH, *Ar.* 248, 140). — Ölige Flüssigkeit.  $Kp_5$ : 156–158°.

**1'-Brom-1'-oxy-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol, Brommethyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol,  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylalkohol**  $C_{10}H_{13}O_3Br = CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$  (S. 1114). Gibt mit Methylamin in absol. Alkohol ein Gemisch von  $\beta$ -Methylamino- $\beta$ -[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylalkohol und Methylaminomethyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol (MANNICH, *O.* 1909 I, 923; *Ar.* 248, 143).

**1'-Brom-3.4.1'-trimethoxy-1-äthyl-benzol**  $C_{11}H_{16}O_3Br = CH_2Br \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von 1'.1'.2-Dibrom-3.4-dimethoxy-1-äthyl-benzol mit Methanol (MANNICH, *Ar.* 248, 147). — Öl. — Gibt bei der Destillation im Vakuum  $\omega$ -Brom-3.4-dimethoxy-styrol. Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak den Trimethyläther des Amino-methyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinols; reagiert analog mit Methylamin und Dimethylamin.

**1'-Nitro-4.1'-dioxy-3-methoxy-1-äthyl-benzol,  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-äthylalkohol**  $C_9H_9O_3N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Umsetzen von 3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd mit Nitromethan und Natriummethylat in Alkohol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Essigsäure, Oxalsäure-Lösung oder Borsaure-Lösung (ROSENMUND, D. R. P. 247817; *C.* 1912 II, 209; *Frdl.* 11, 1016). — Gelbes Öl.

**1'-Nitro-2.4.1'-trimethoxy-1-äthyl-benzol**  $C_{11}H_{16}O_3N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Behandeln von  $\omega$ -Nitro-3.4-dimethoxy-styrol mit Natriummethylat in Methanol (ROSENMUND, D. R. P. 244321; *C.* 1912 I, 961; *Frdl.* 10, 1234; *B.* 46, 1048;



vgl. R., NOTHNAGEL, RIESENFELD, B. 60, 396). — Krystalle (aus Methanol). F: 106°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Durch Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure entsteht  $\beta$ -Methoxy- $\beta$ -[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylamin.

**1<sup>a</sup>. Nitro-1<sup>a</sup>-oxy-3-methoxy-4-[carbäthoxy-oxy]-1-äthyl-benzol,  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -[3-methoxy-4-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-äthylalkohol**  $C_{15}H_{15}O_7N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Umsetzen von Vanillinkohlensäureäthylester (Syst. No. 773) mit Nitromethan und Natriummethylat in Alkohol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Essigsäure (ROSENMUND, B. 46, 1042). — Schwach gefärbte Nadeln (aus Benzol). F: 84—86°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und kaltem Benzol.

**6. 2.4.6-Triox-1.3-dimethyl-benzol, 2.4-Dimethyl-phloroglucin**  $C_8H_{10}O_3 = (CH_3)_2C_6H(OH)_2$  (S. 1116). B. Durch längeres Kochen von salzsäurem 2.4.6-Triamino-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol mit Wasser unter Einleiten von  $CO_2$  (HERZIG, WENZEL, M. 37, 583). — F: 163° (H., W.). — Gibt beim Behandeln mit Butyronitril, Chlorwasserstoff und  $ZnCl_2$  in Äther und Kochen des entstandenen Ketimids mit Wasser 2.4-Dimethyl-6-butyryl-phloroglucin (KARRER, Helv. 2, 477). Dimethylphloroglucin gibt in salzsaurer Lösung mit Xylose eine Verbindung  $C_{15}H_{14}O_5$  (?) (braunrotes Pulver, mit Furfurol eine Verbindung  $C_{21}H_{22}O_7$  (s. bei Furfurol, Syst. No. 2461) (WENZEL, M. 34, 1949).

S. 1116, Z. 10 v. o. statt „ $C_{25}H_{30}O_{12}$  (Syst. No. 4865)“ lies „ $C_{25}H_{40}O_{12}$  (Bd. VIII, S. 576)“.

**2.4-Dioxy-6-methoxy-1.3-dimethyl-benzol**  $C_8H_{10}O_3 = (CH_3)_2C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 1116). F: 102—103° (HERZIG, WENZEL, M. 37, 584).  $Kp_{21}$ : 190°.

**2.4.6-Triacetox-1.3-dimethyl-benzol**  $C_{14}H_{16}O_6 = (CH_3)_2C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$  (S. 1117). F: 126—127° (HERZIG, WENZEL, M. 37, 584).

#### 4. Trioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_3$ .

**1. 2.4.5-Triox-1-propyl-benzol, 5-Propyl-oxyhydrochthon**  $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ .

**1<sup>a</sup>. Dibrom-2.4.5-trimethoxy-1-propyl-benzol, Asarondibromid**  $C_{12}H_{16}O_3Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$  (S. 1119). B. Durch Bromieren von Asaron in Petroläther unter Kühlung (SCHMIDT & Co., Ber. Okt. 1898, 37; PAOLINI, G. 40 I, 114). — F: 85° bis 86° (SCH. & Co.; P.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2.4.5-Trimethoxypropiphenon (P.).

**2. 2.3.1<sup>a</sup>-Triox-1-propyl-benzol, Äthyl-[2.3-dioxy-phenyl]-carbinol,  $\alpha$ -[2.3-Dioxy-phenyl]-propylalkohol,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[2.3-dioxy-phenyl]-propan**  $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**2.1<sup>a</sup>. Dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[2-oxy-3-methoxy-phenyl]-propan**  $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und 3 Mol Äthylmagnesiumjodid (DOUETTEAU, Bl. [4] 11, 655). —  $Kp_{14}$ : 165—170°.

**1<sup>a</sup>-Oxy-2.3-dimethoxy-1-propyl-benzol,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[2.3-dimethoxy-phenyl]-propan**  $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd und  $C_2H_5 \cdot MgBr$  (DOUETTEAU, Bl. [4] 11, 656). — Zähflüssigkeit.  $Kp_{14}$ : 156—157°.  $D_0$ : 1,1212. — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck 2.3-Dimethoxy-1-propenyl-benzol.

**3. 3.4.1<sup>a</sup>-Triox-1-propyl-benzol, Äthyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol,  $\alpha$ -[3.4-Dioxy-phenyl]-propylalkohol,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[3.4-dioxy-phenyl]-propan**  $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**1<sup>a</sup>. Brom-1<sup>a</sup>-oxy-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol,  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, Isoeugenolmethylätherbromhydrin**  $C_{11}H_{14}O_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 1121). B. Durch Lösen des Isoeugenolmethylätherdibromids .... (MANNICH, C. 1909 I, 924; Ar. 248, 152). — Krystalle (aus Ligroin). F: 78° (M.; M., JACOBSON, B. 43, 193). Sehr leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Die durch Einw. von Methylamin entstehende Verbindung ist nicht  $[\alpha$ -Methylamino-äthyl]-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol  $CH_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ , sondern Methyl- $[\alpha$ -methylamino-3.4-dimethoxy-benzyl]-carbinol  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (M., Ar. 248, 152).

**4. 4.1<sup>a</sup>-Triox-1-isopropyl-benzol,  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-propylenglykol,  $\alpha$ , $\beta$ -Dioxy- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propan**  $C_9H_{12}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**$\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]-propylenglykol,  $\alpha$ , $\beta$ -Dioxy- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-propan**  $C_{10}H_{14}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Oxymethyl-4-methoxy-phenyl-keton und 2 Mol  $CH_3 \cdot MgI$  (TIFFENEAU, C. r. 150, 1182). —  $Kp_{14}$ : 185—187°. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen.

5. **2.4.6-Trioxo-1.3.5-trimethyl-benzol, 2.4.6-Trioxo-mesitylen, 2.4.6-Tri-methyl-phloroglucin**  $C_9H_{12}O_3 = (CH_3)_3C_6(OH)_3$  (S. 1125). B. Durch ... Kochen von salzsaurem Triaminomesitylen ... C. 1899 II, 504; vgl. HERZIG, WENZEL, M. 35, 66). S. 1125, Z. 2 v. u. statt „ $C_{22}H_{24}O_{12}$  (Syst. No. 4865)“ lies „ $C_{18}H_{20}O_{12}$  (Bd. VIII, S. 576)“.

Cedron  $C_{18}H_{20}O_6$  (vgl. S. 1126). Zur Zusammensetzung vgl. HERZIG, WENZEL, M. 35, 63, 68. — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt ohne Zersetzung bei 280—282°, nach längerem Aufbewahren bei 260—270° (H., W., M. 35, 67). Wird aus der Lösung in Alkalien oder Ammoniak durch Mineralsäuren wieder ausgefällt. — Gibt mit Diazomethan in Äther zwei Dimethyläther vom Schmelzpunkt 211—214° bzw. 253—256°, beim kurzen Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat zwei Diacetate vom Schmelzpunkt 195—197° bzw. 268—270°. Beim Kochen mit Zinkstaub, Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 2.4.6-Triacetoxy-1.3.5-trimethylbenzol. —  $K_2C_9H_{12}O_6$ . Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagiert nicht mit Dimethylsulfat oder Methyljodid.

Dimethyläther vom Schmelzpunkt 211—214°  $C_{20}H_{24}O_4 = C_9H_{12}O_4(O \cdot CH_3)_2$ . Krystalle (aus Essigester). F: 211—214° (H., W.). — Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser. Gibt beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 2-Methoxy-4.6-diacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol.

Dimethyläther vom Schmelzpunkt 253—256°  $C_{20}H_{24}O_4 = C_9H_{12}O_4(O \cdot CH_3)_2$ . Krystalle (aus Essigester). F: 253—256° (H., W.). — Ist beständig gegen siedendes Wasser. Gibt beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 2-Methoxy-4.6-diacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol.

Diacetat vom Schmelzpunkt 195—197°  $C_{22}H_{24}O_8 = C_9H_{12}O_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Krystalle (aus Essigester). F: 195—197° (H., W.).

Diacetat vom Schmelzpunkt 268—270°  $C_{22}H_{24}O_8 = C_9H_{12}O_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Krystalle (aus Essigester). F: 268—270° (H., W.).

2-Methoxy-4.6-diacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol  $C_{14}H_{16}O_6 = (CH_3)_3C_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Acetylieren von 2.4-Dioxy-6-methoxy-1.3.5-trimethylbenzol (HERZIG, WENZEL, M. 35, 76). Aus beiden Dimethyläthern des Cedrons (s. o.) durch Kochen mit Zinkstaub, Acetanhydrid und Natriumacetat (H., W.). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 66—68°.

2.4.6-Triacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol  $C_{18}H_{16}O_8 = (CH_3)_3C_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$  (S. 1126). B. Durch Kochen von Cedron (s. o.) mit Zinkstaub, Acetanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, WENZEL, M. 35, 76). — F: 165—167°.

6. **2.1.3<sup>1</sup>-Trioxo-1.3.5-trimethyl-benzol**  $C_9H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3)_2(OH)_2$  (S. 1127). Liefert mit p-Kresol in Gegenwart von konz. Salzsäure ein Kondensationsprodukt (Krystalle aus Eisessig; F: 216°), aus dem sich durch Sulfurieren ein Gerbstoff gewinnen läßt (BASF, D. R. P. 301451; C. 1917 II, 787; *Frdl.* 13, 691).

## 5. Trioxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_3$ .

1. **2.3<sup>1</sup>.3<sup>1</sup>-Trioxo-1-methyl-3-isopropyl-benzol,  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\beta$ -[2-oxy-3-methyl-phenyl]-propan**  $C_{10}H_{14}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$ .

3<sup>1</sup>.3<sup>1</sup>-Dioxy-2-methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol,  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\beta$ -[2-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan  $C_{11}H_{16}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von feuchtem Silberoxyd auf 3<sup>1</sup>-Jod-3<sup>1</sup>-oxy-2-methoxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol, neben 2-Methoxy-1-methyl-3-acetonyl-benzol (GUILLAUMIN, *Bl.* [4] 7, 423). — Ist sehr unbeständig. Spaltet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Wasser ab.

2. **4.5.6-Trioxo-1.3-dithyl-benzol, 4.6-Dithyl-pyrogallol**  $C_{10}H_{14}O_3 = (C_2H_5)_2C_6H_2(OH)_2$ . B. Durch Reduktion von 4.5.6-Trioxo-3-äthyl-acetophenon mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (CLEMMENSEN, B. 47, 58). — Nadeln (aus Chloroform). F: 80°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, weniger löslich in kaltem Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. — Reduziert Silbersalze. — Gibt in wäsr. Lösung mit  $FeCl_3$  eine schwache, unbeständige rotviolette Färbung.

## 6. Trioxo-Verbindungen $C_{12}H_{20}O_3$ .

1.  **$\gamma,\delta,\epsilon$ -Trioxo- $\gamma$ -p-tolyl-hexan**  $C_{12}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Oxydation von Äthyl-allyl-p-tolyl-carbinol mit 4%iger  $KMnO_4$ -Lösung (GEISLER, *WITTECH-TRACHIMOWSKI*, ZK. 42, 1547; C. 1911 I, 1511). — Nadeln (aus Petroläther). F: 89—90,5°. Leicht löslich in Wasser und Äther, sehr wenig in Ligroin.

2.  $\beta,\delta,\varepsilon$ -*Trioxy- $\beta$ -[3.4-dimethyl-phenyl]-pentan*  $C_{15}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Oxydation von Methyl-allyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-carbinol mit  $KMnO_4$  (MAZUREWITSCH, *Ж.* 46, 15; *C.* 1914 I, 1999). — Krystalle (aus Äther). F: 98—102°.

3.  $\beta,\delta,\varepsilon$ -*Trioxy- $\beta$ -[2.5-dimethyl-phenyl]-pentan*  $C_{15}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Oxydation von Methyl-allyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-carbinol mit  $KMnO_4$  (MAZUREWITSCH, *Ж.* 46, 20; *C.* 1914 I, 1999). — Sirupöse Masse.

4.  $\beta,\delta,\varepsilon$ -*Trioxy- $\beta$ -[2.4-dimethyl-phenyl]-pentan*  $C_{15}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Oxydation von Methyl-allyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol mit  $KMnO_4$  (MAZUREWITSCH, *Ж.* 46, 17; *C.* 1914 I, 1999). — Amorph.

## 7. Trioxy-Verbindungen $C_{14}H_{22}O_3$ .

1.  $\alpha,\beta,\delta$ -*Trioxy- $\delta$ -p-tolyl-heptan*  $C_{14}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Oxydation von Propyl-allyl-p-tolyl-carbinol mit 4%iger  $KMnO_4$ -Lösung (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, *Ж.* 42, 1549; *C.* 1911 I, 1511). — Dickflüssige Masse.

2.  $\gamma,\varepsilon,\zeta$ -*Trioxy- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -p-tolyl-hexan*  $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Oxydation von Isopropyl-allyl-p-tolyl-carbinol mit 4%iger  $KMnO_4$ -Lösung (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, *Ж.* 42, 1550; *C.* 1911 I, 1511). — Dickflüssige Masse.

8. Trioxy-Verbindungen  $C_{27}H_{46}O_3$ . Trioxy-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und sich von Sterinen ableiten, s. *Hptw.*, Syst. No. 4729.

## 4. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$ .

1. 3.4.5-Triox-1-vinyl-benzol, 3.4.5-Triox-styrol, 5-Vinyl-pyrogallol  $C_8H_8O_3 = CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_3(OH)_3$ .

1<sup>a</sup>-Nitro-4-oxy-3.5-dimethoxy-1-vinyl-benzol,  $\omega$ -Nitro-4-oxy-3.5-dimethoxy-styrol  $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Umsetzen von 4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzaldehyd mit Nitromethan in alkoh. Kalilauge bei  $-5^\circ$  und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 92, 200). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, schwer in Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

1<sup>a</sup>-Nitro-3.4.5-trimethoxy-1-vinyl-benzol,  $\omega$ -Nitro-3.4.5-trimethoxy-styrol  $C_{11}H_{13}O_5N = O_2N \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . B. Man fügt bei  $-5^\circ$  zu einer alkoh. Lösung von 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd und Nitromethan alkoholische bzw. methylalkoholische Kalilauge und behandelt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 92, 199; SPÄTH, *M.* 40, 144). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120° (M.), 120—121° (Sp.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer in Petroläther (M.). — Gibt bei aufeinanderfolgender Reduktion mit Zinkstaub und Natriumamalgam in Eisessig und Alkohol  $\beta$ -[3.4.5-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin (Mezcalin, Syst. No. 1870) (Sr.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (M.).

## 2. Trioxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_3$ .

1. 2.4.5-Triox-1-propenyl-benzol, 5-Propenyl-oxyhydrochinon  $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_3(OH)_3$ .

2.4.5-Trimethoxy-1-propenyl-benzol, Asaron  $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$  (*S.* 1129). Asaron läßt sich sublimieren (KOFER, *P. U. H.* 59, 281). Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 410. — Asaron gibt mit 3 Mol Nitrosobenzol in wenig Äther im Dunkeln N-Phenyl-[2.4.5-trimethoxy-benzaldehyd]-isoxim und geringe Mengen Asarylaldehyd und Azoxybenzol (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 I, 65; *G.* 51 II, 138). — Löst sich in warmer alkoholischer Kalilauge mit roter Farbe; nach dem Kochen und Wiedererkalten der Lösung scheiden sich gelbbraune Nadeln ab (K.). — Verbindungen mit 1.3.5-Trinitrobenzol  $C_6H_3O_6N_3 + C_9H_{10}O_3$ . Nadeln (aus Benzol). F: 77—78° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 214). —  $C_{11}H_{12}O_3 + 2C_6H_3O_6N_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 92,5° (S., B., *Soc.* 99, 214).

2. **3.4.5-Trioxy-1-propenyl-benzol, 5-Propenyl-pyrogallol**  $C_9H_{10}O_3 = CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4(OH)_3$ .

**3.4.5-Trimethoxy-1-propenyl-benzol, Isoelemicin**  $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$  (S. 1130).  $Kp_{10}$ : 153—156° (MAUTNER, A. 414, 254).  $D^{20}$ : 1,077.  $n_D^{20}$ : 1,5474.

3. **3.4.5-Trioxy-1-allyl-benzol, 5-Allyl-pyrogallol**  $C_9H_{10}O_3 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH)_3$ .

**4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-allyl-benzol**  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 1.3-Dimethoxy-2-allyloxy-benzol beim Erhitzen auf 220° (MAUTNER, A. 414, 251). — Öl.  $Kp_{11}$ : 168—169°. Löslich in verd. Natronlauge.

**3.4.5-Trimethoxy-1-allyl-benzol, Elemicin**  $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$  (S. 1131). V. Im äther. Öl des Holzes von *Cinnamomum glanduliferum* Meissn. (PROCKHA, Soc. 101, 1442). — B. Durch Behandeln von 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-allyl-benzol mit Dimethylsulfat und Natronlauge (MAUTNER, A. 414, 252). —  $Kp_{10}$ : 144—147°;  $D^{20}$ : 1,068;  $n_D^{20}$ : 1,5291 (M.).

4. **3.4.5-Trioxy-1-isopropenyl-benzol,  $\beta$ -[3.4.5-Trioxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_9H_{10}O_3 = CH_2 : C(CH_3) \cdot C_6H_4(OH)_3$ .

**3.4.5-Trimethoxy-1-isopropenyl-benzol,  $\beta$ -[3.4.5-Trimethoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2 : C(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . B. Man setzt 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäuremethylester mit Methylmagnesiumjodid in Äther um und destilliert das Reaktionsprodukt unter 40 mm Druck (BOGERT, ISHAM, Am. Soc. 36, 522). — Farblose Nadeln. F: 37°.  $Kp_{40}$ : 193°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Ligroin und  $CS_2$ . — Gibt bei der Oxydation mit Ozon in 70%iger Essigsäure 3.4.5-Trimethoxy-acetophenon. Gibt mit Brom in Chloroform ein zersetzliches Dibromid.

3.  **$\gamma$ -[3.4.5-Trioxy-phenyl]- $\beta$ -amylen**  $C_{11}H_{14}O_3 = CH_2 \cdot CH : C(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4(OH)_3$ .

**$\gamma$ -[3.4.5-Trimethoxy-phenyl]- $\beta$ -amylen**  $C_{14}H_{20}O_3 = CH_2 \cdot CH : C(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . B. Man behandelt 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäuremethylester mit  $C_2H_5 \cdot MgBr$  und destilliert das nach Abscheidung der Krystalle von Diäthyl-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-carbinol zurückbleibende Öl unter 40 mm Druck (BOGERT, ISHAM, Am. Soc. 36, 524). Durch Einw. von HCl auf Diäthyl-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-carbinol in Äther bei 0° (B., I.). — Flüssig.  $Kp_{40}$ : 210—220°.  $D^{20}$ : 1,0462.  $n_D^{20}$ : 1,5360. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Ozon in 70%iger Essigsäure 3.4.5-Trimethoxy-propiofenon. Gibt mit Brom in Chloroform ein zersetzliches Dibromid.

4.  **$\delta$ -[3.4.5-Trioxy-phenyl]- $\gamma$ -heptylen**  $C_{13}H_{18}O_3 = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4(OH)_3$ .

**$\delta$ -[3.4.5-Trimethoxy-phenyl]- $\gamma$ -heptylen**  $C_{16}H_{22}O_3 = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Einw. von Propylmagnesiumjodid auf 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäuremethylester in Äther und Destillation des Reaktionsproduktes bei 40 mm Druck (BOGERT, ISHAM, Am. Soc. 36, 526). — Gelbliche Flüssigkeit.  $Kp_{40}$ : 215—218°.  $D^{20}$ : 1,030.  $n_D^{20}$ : 1,5288. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Eisessig, Chloroform und Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit Ozon in Essigsäure 3.4.5-Trimethoxy-butyrophenon. Verhalten gegen Brom: B., I.

5.  **$\beta$ .9-Dimethyl- $\epsilon$ -[3.4.5-trioxy-phenyl]- $\delta$ -nonylen**  $C_{17}H_{26}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C[C_6H_3(OH)_3] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

**$\beta$ .9-Dimethyl- $\epsilon$ -[3.4.5-trimethoxy-phenyl]- $\delta$ -nonylen**  $C_{20}H_{30}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C[C_6H_3(O \cdot CH_3)_3] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Man behandelt 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäuremethylester mit Isoamylmagnesiumjodid in Äther und destilliert das neben Krystallen der Zusammensetzung  $C_{15}H_{24}O_3$  oder  $C_{16}H_{26}O_3$  erhaltene Öl unter 40 mm Druck (BOGERT, ISHAM, Am. Soc. 36, 537). — Hellgelbes Öl.  $Kp_{40}$ : 235—237°. — Verhalten gegen Brom: B., I.

## 6. Trioxy-Verbindungen $C_{27}H_{46}O_3$ .

S. 1131, Zeilen 1—4 v. u. sind zu streichen.

5. Trioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-12}O_3$ .1. Trioxy-Verbindungen  $C_{10}H_8O_3$ .1. 1,2,4-Trioxynaphthalin  $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_7(OH)_3$ .

3-Brom-1,2,4-triacetoxy-naphthalin  $C_{16}H_{13}O_6Br = C_{10}H_7Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . B. Man erwärmt die Lösung von 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1,4) in Natronlauge mit Zinkstaub und kocht das Reduktionsprodukt mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ROHDE, DOERMÜLLER, B. 43, 1368). — Nadeln (aus Benzol). F: 159°.

Phenyl-[1,4-dioxy-naphthyl-(2)]-sulfon  $C_{15}H_{11}O_4S = (HO)_2C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Verreiben von Benzolsulfinsäure mit 1 Mol  $\alpha$ -Naphthochinon und etwas Wasser (HINSBERG, B. 50, 954). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°. — Gibt bei längerem Erwärmen auf 150° ungefähr 1 Mol  $H_2O$  ab und geht in eine braune, in Eisessig und Alkohol leicht lösliche Substanz über. Die gelbe Lösung in verd. Natronlauge absorbiert an der Luft unter Grünfärbung Sauerstoff. Gibt mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 3-Oxy-2-phenylsulfon-naphthochinon-(1,4). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung.

[Naphthyl-(1)]-[1,4-dioxy-naphthyl-(2)]-sulfon  $C_{20}H_{14}O_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_7(OH)_2$ . B. Durch Verreiben von 20 g  $\alpha$ -Naphthalinsulfinsäure mit 16 g  $\alpha$ -Naphthochinon und etwas Wasser (HINSBERG, B. 50, 956). Durch Reduktion von 2-[ $\alpha$ -Naphthylsulfon]-naphthochinon-(1,4) mit Zinkstaub in Eisessig (H.). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 191°. — Gibt beim Erhitzen auf 175° eine Verbindung  $C_{20}H_{14}O_4S$  (s. u.) (H., B. 52, 30; 57, 838). Gibt mit  $K_2Cr_2O_7$  in Eisessig 2-[ $\alpha$ -Naphthylsulfon]-naphthochinon-(1,4) (H., B. 50, 957). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunviolett. Kaliumferricyanid erzeugt in der orangegelben wäßr. Lösung des Natriumsalzes eine gelbe Fällung.

Verbindung  $C_{20}H_{14}O_4S$  („Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfoxyd- $\alpha$ -naphthochinon“). B. Durch Erhitzen von [Naphthyl-(1)]-[1,4-dioxy-naphthyl-(2)]-sulfon auf 175° (HINSBERG, B. 52, 30; 57, 838). — Braunrotes Krystallpulver (aus Eisessig + Wasser). Sintert bei 85°, wird bei 105° dünnflüssig. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in Methanol. — Gibt mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig eine Verbindung  $C_{20}H_{14}O_4S$  (s. u.), beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid eine Verbindung  $C_{20}H_{14}O_4S$  (s. u.).

Verbindung  $C_{20}H_{14}O_4S$  („Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfon-1,4-naphthochinon“). B. Aus der Verbindung  $C_{20}H_{14}O_4S$  (s. o.) durch Behandeln mit 30%/igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (HINSBERG, B. 52, 33). — Gelbbraune Nadelchen mit  $\frac{1}{2}$  Mol  $H_2O$  (aus Aceton + Methanol). F: 110—115° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, schwer in Methanol. — Einw. von Zinkstaub und Acetanhydrid: H. — Gibt beim Erwärmen mit Anilin in Eisessig eine rote Färbung. Mit p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig entsteht ein Produkt, das mit methylalkoholischer Natronlauge eine blaue bis blaugrüne Färbung gibt.

Verbindung  $C_{24}H_{18}O_6S$  („Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfoxyd-1,4-diacetoxy-naphthalin“). B. Durch Erwärmen der Verbindung  $C_{20}H_{14}O_4S$  (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub (HINSBERG, B. 52, 32). — Hellgelbes Krystallpulver mit  $\frac{1}{2}$  Mol  $CHCl_3$  (aus Chloroform + Petroläther). Beginnt bei 73° sich zu zersetzen; F: 105°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, schwer in Methanol. — Liefert beim Erwärmen mit  $K_2Cr_2O_7$  in Essigsäure die Verbindung  $C_{20}H_{14}O_4S$  zurück.

[Naphthyl-(2)]-[1,4-dioxy-naphthyl-(2)]-sulfon  $C_{20}H_{14}O_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_7(OH)_2$ . B. Man verreibt 20 g  $\beta$ -Naphthalinsulfinsäure mit 16 g  $\alpha$ -Naphthochinon und etwas Wasser und bewahrt das Reaktionsgemisch 2 Tage auf (HINSBERG, B. 50, 956). — Blättchen (aus Alkohol). F: 174°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol und Eisessig, löslich in Chloroform. — Löst sich mit bräunlich-violetter Farbe in warmer konz. Schwefelsäure. Die gelbe alkalische Lösung gibt mit Kaliumferricyanid eine gelbe Fällung.

[Naphthyl-(1)]-[1,4-diacetoxy-naphthyl-(2)]-sulfon  $C_{24}H_{18}O_6S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Prismen. F: 222° (HINSBERG, B. 50, 957). Schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Eisessig.

1,2-Dioxy-4-mercapto-naphthalin, 3,4-Dioxy-thio- $\alpha$ -naphthol  $C_{10}H_8O_2S = (HO)_2C_{10}H_6 \cdot SH$ . B. Durch Behandeln von 1,2-Dioxy-4-acetylmercapto-naphthalin mit heißer konz. Salzsäure im  $CO_2$ -Strom (GHOSH, SMILES, Soc. 105, 1398). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 126—127°.

[Naphthyl-(1)]-[3,4-dioxy-naphthyl-(1)]-sulfon  $C_{20}H_{14}O_4S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_7(OH)_2$ . B. Man verreibt 20 g  $\alpha$ -Naphthalinsulfinsäure und 16 g  $\beta$ -Naphthochinon mit etwas Wasser (HINSBERG, B. 50, 958). — Blättchen oder Prismen (aus Essigsäure). F: 199°. Löslich in

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die S. 470 Anm. 1, 2, 3 u. S. 471 Anm. 1 zitierte Literatur.

Alkohol und Eisessig. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf  $170^\circ$ . — Löslich in heißer konz. Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe.

Bis-[3,4-dioxy-naphthyl-(1)]-sulfid, 3,4,3',4'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl-sulfid  $C_{20}H_{14}O_4S = (HO)_2C_{10}H_4 \cdot S \cdot C_{10}H_4(OH)_2$ . [B. Durch Erwärmen von 1,2-Dioxy-4-mercapt-naphthalin mit  $\beta$ -Naphthochinon in Eisessig (GHOSH, SMILES, *Soc.* 105, 1398). — Hellbraune Nadeln (aus Essigsäure). F:  $202-203^\circ$ .

1,2-Dioxy-4-acetylmercapto-naphthalin  $C_{12}H_{10}O_4S = (HO)_2C_{10}H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erwärmen von  $\beta$ -Naphthochinon mit Thioessigsäure (GHOSH, SMILES, *Soc.* 105, 1398). — Krystalle (aus Essigsäure). F:  $172^\circ$ .

2. 1,4,5-Trioxynaphthalin, Hydrojuglon  $C_{10}H_6O_3 = C_{10}H_5(OH)_2$ .

a)  $\alpha$ -Hydrojuglon  $C_{10}H_6O_3 = C_{10}H_5(OH)_2$  (S. 1134). B. Durch Reduktion der äther. Lösung von Juglon mit Zink und Schwefelsäure (WILLSTÄTTER, WHEELER, *B.* 47, 2799). Aus  $\beta$ -Hydrojuglon durch Lösen in verd. Natronlauge und Ansäuern (WIL, WH.). — F:  $148^\circ$ .

b)  $\beta$ -Hydrojuglon  $C_{10}H_6O_3 = C_{10}H_5(OH)_2$  (S. 1134). Zur Konstitution als Monoketoform des 1,4,5-Trioxynaphthalins vgl. WILLSTÄTTER, WHEELER, *B.* 47, 2797; K. H. MEYER, SANDER, *A.* 420, 117; WOBOSCHOW, *C.* 1922 III, 548. Nach WHEELER, EDWARDS (*Am. Soc.* 38, 388) ist auch die Formel eines Diketons in Betracht zu ziehen. — B. (Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Hydrojuglon . . . (MYLIUS, *B.* 18, 2569); vgl. WIL, WH., *B.* 47, 2800). — Geht beim Lösen in verd. Natronlauge und Ansäuern in  $\alpha$ -Hydrojuglon über (WIL, WH.). Gibt ein Monosemicarbazon (Syst. No. 777) und ein Mono-phenylsemicarbazon (Syst. No. 1632) (WIL, WH.).

2,3-Dichlor-1,4,5-trioxy-naphthalin bzw. 2,3-Dichlor-5-oxy-2,3-dihydro-naphthochinon-(1,4), Juglondichlorid  $C_{10}H_4O_3Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$  bzw.  $HO \cdot C_{10}H_4Cl_2(O)_2$ . B. Durch Einleiten von Chlor in die Eisessig-Lösung von Juglon bei Zimmertemperatur (WHEELER, SCOTT, *Am. Soc.* 41, 836). — Citronengelbe Platten (aus Ligroin). F:  $159-160^\circ$ . Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther. — Gibt beim Erwärmen mit absol. Alkohol 2-Chlor-5-oxy-naphthochinon-(1,4) (?).

2,3-Dibrom-1,4,5-trioxy-naphthalin bzw. 2,3-Dibrom-5-oxy-2,3-dihydro-naphthochinon-(1,4), Juglondibromid  $C_{10}H_4O_3Br_2 = C_{10}H_4Br_2(OH)_2$  bzw.  $HO \cdot C_{10}H_4Br_2(O)_2$ . B. Durch Schütteln einer Suspension von Juglon in  $CCl_4$  mit Brom bei Zimmertemperatur (WHEELER, SCOTT, *Am. Soc.* 41, 837). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F:  $109^\circ$ . Löslich in Aceton, Benzol, heißem Alkohol und heißem Ligroin, schwer in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Alkohol 2-Brom-5-oxy-naphthochinon-(1,4) (?).

3. 1,4,6-Trioxynaphthalin  $C_{10}H_6O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$ . B. Aus 6-Oxy-naphthochinon-(1,4) bei gelindem Erwärmen mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] 94, 8). — Farblose Nadeln (aus Äther und Petroläther). F:  $138-140^\circ$ . — Färbt sich rasch grau bis rot. Wird durch Eisenchlorid in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt.

Triacetat  $C_{18}H_{14}O_6 = C_{10}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Kochen von 6-Oxy-naphthochinon-(1,4) mit essigsäurehaltigem Acetanhydrid und Zinkstaub oder von 1,4,6-Trioxynaphthalin mit Acetanhydrid (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] 94, 9). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $94-95^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Methanol, heißem Wasser und Eisessig.

4.  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trioxynaphthalin(?),  $\beta$ -Hydrojuglon  $C_{10}H_6O_3 = C_{10}H_5(OH)_2$  (?) (S. 1134) s. o. bei 1,4,5-Trioxynaphthalin.

## 2. Trioxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_3$ .

1. 3,5,8-Trioxynaphthalin  $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_{10}H_4(OH)_2$ .

2,4-Dibrom-3,5,8-triacetoxy-1-methyl-naphthalin  $C_{17}H_{14}O_6Br_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_4Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$  (S. 1135). Nadeln (aus Benzol). F:  $208^\circ$  (ROHDE, DORFMÜLLER, *B.* 43, 1365). — Gibt in Natronlauge mit 3%igem Wasserstoffperoxyd 5,7-Dibrom-2,6-dioxy-8-methylnaphthochinon-(1,4).

2. 3,4,7-Trioxynaphthalin  $C_{11}H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_4(OH)_2$ .

4,1'-Dioxy-3-methoxy-1-methyl-naphthalin  $C_{11}H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_4(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln der Eisessig-Lösung von 3-Methoxy-4-oxo-1-methylen-1,4-dihydronaphthalin mit verd. Schwefelsäure und dann mit Wasser (DEAN, NIEBENSTEIN, *Soc.* 109, 595). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $172-173^\circ$ .

<sup>1</sup>) Vgl. hierzu auch die nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von WHEELER, DAWSON, MC EWEN (*Am. Soc.* 45, 1970).

<sup>2</sup>) Vgl. hierzu auch die nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von WHEELER, NATMAN (*Am. Soc.* 44, 2331).

**1<sup>1</sup>-Oxy-3,4-dimethoxy-1-methyl-naphthalin**  $C_{13}H_{14}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_5(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 4,1<sup>1</sup>-Dioxy-3-methoxy-1-methyl-naphthalin und Diazomethan in Äther (DEAN, NIERENSTEIN, *Soc.* 109, 595). — Nadeln (aus Benzol). F: 148—150°.

**4,1<sup>1</sup>-Dioxy-3-acetoxy-1-methyl-naphthalin**  $C_{15}H_{12}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-4-oxo-1-methylen-1,4-dihydro-naphthalin mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (DEAN, NIERENSTEIN, *Soc.* 109, 595). Durch Lösen von 3-Acetoxy-4-oxo-1-methylen-1,4-dihydro-naphthalin in Eisessig, Zusatz von verd. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser (D., N.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°.

**3. 1,3,4-Trioxy-2-isoamyl-naphthalin, Tetrahydrolapachol**  $C_{15}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_4(OH)_3$ .

**Triacetat**  $C_{21}H_{24}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . *B.* Durch Hydrieren von Hydrolapacholtriacetat (S. 560) in Alkohol in Gegenwart von Palladiumschwarz (MONTI, *G.* 45 II, 54; *R. A. L.* [5] 24 I, 1060). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—112°. — Gibt bei der Verseifung mit Kalilauge bei Gegenwart von Luftsauerstoff 3-Oxy-2-isoamyl-naphthochinon-(1,4).

## 6. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$ .

**1. 2,4,α-Trioxy-diphenylmethan, Phenyl-[2,4-dioxy-phenyl]-carbinol, 2,4-Dioxy-benzhydrol**  $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$ . *B.* Durch Schütteln von Resorcin mit Benzaldehyd in 10%iger Natronlauge (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 79). — Hellgelbe, mikroskopische Krystalle (aus verd. Natronlauge durch Ansäuern). Verkohlt bei ca. 200°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Pyridin. — Färbt sich an der Luft rasch dunkel. Kondensiert sich mit verschiedenen Phenolen und Aminen zu Derivaten des Xanthens bezw. 9,10-Dihydro-acridins; z. B. mit p-Kresol zu 6-Oxy-2-methyl-9-phenyl-xanthen, mit p-Toluidin zu 6-Oxy-2-methyl-9-phenyl-9,10-dihydro-acridin (P., H., *Soc.* 97, 80, 976). — Löst sich mit blutroter Farbe in Alkalien. —  $K_2C_{13}H_{10}O_3$ . Rote Krystalle (aus Wasser).

**2,4-Dimethoxy-benzhydrol**  $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 2,4-Dioxy-benzhydrol mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 81). — Bräunliche, mikroskopische Krystalle (aus verd. Essigsäure). Zersetzt sich oberhalb 130°. Löslich in Aceton, Benzol und Eisessig.

**2,4-Diacetoxy-benzhydrol**  $C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 2,4-Dioxy-benzhydrol mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 80). — Krystalle (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 200°. Löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther.

**2. x,x'-Trioxy-x,x'-dimethyl-diphenyl**  $C_{14}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$ . *B.* Der Trimethyläther bezw. Triäthyläther entsteht bei längerem Aufbewahren von Toluchinol mit konz. Schwefelsäure in Methanol bezw. Alkohol; das Trioxydimethyldiphenyl erhält man durch Kochen der Äther mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (BAMBERGER, *A.* 390, 170). — Nadeln (aus Wasser oder Chloroform). F: 187,5—188,5° (korr.) im auf 162° vorgewärmten Bad. Sehr wenig löslich in Ligroin, Chloroform und kaltem Wasser, schwer in Benzol, leicht in Äther, Alkohol, Eisessig und Aceton. — Wird durch Jodwasserstoffsäure + Phosphor bei 180—190° kaum angegriffen. — Die verd. wäßr. Lösung wird mit sehr verd.  $FeCl_3$ -Lösung schwach blau, dann rasch blaugrau.

**Trimethyläther**  $C_{17}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln oder Prismen (aus Methanol). F: 125—125,5° (korr.) (BAMBERGER, *A.* 390, 168). Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther, Methanol, Eisessig und Chloroform. Ist schwer flüchtig mit Wasserdampf.

**Triäthyläther**  $C_{20}H_{26}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* s. o. — Nadeln (aus siedendem Alkohol und Ligroin). F: 77—77,5° (korr.) (BAMBERGER, *A.* 390, 177). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ligroin in der Kälte, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.



3. Trioxy-Verbindungen  $C_{18}H_{16}O_3$ .

1. **5.6-Dioxy-2-oxymethyl-dibenzyl, 3.4-Dioxy-2- $\beta$ -phenäthyl-benzyl-alkohol**  $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**5.6-Dimethoxy-2-oxymethyl-dibenzyl, 3.4-Dimethoxy-2- $\beta$ -phenäthyl-benzyl-alkohol**  $C_{17}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von 3.4-Dimethoxy-2-styryl-benzaldehyd mit Natrium in Alkohol (FREUND, FLEISCHER, A. 397, 38). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 96—98°.

2.  **$\alpha,\beta,\gamma$ -Trioxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-propan,  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-glycerin**  $C_{18}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 1137). Zur Darstellung aus dl-Glycerinsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid vgl. PAAL, B. 49, 1570. — Gibt mit  $KMnO_4$  in wäbr. Aceton Benzophenon, Glykolaldehyd und Glykolsäure. Wird durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 210° nicht verändert. Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure ein Gemisch krystallisierter und öligler Anhydroverbindungen, das mit  $KMnO_4$  in wäbr. Aceton hauptsächlich Benzophenon liefert und aus dem die unten beschriebenen Produkte sowie ein bei 141—143° schmelzendes Oxim und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 169—171° isoliert wurden.

Verbindung  $C_{18}H_{14}O_3$ . B. Aus der Fraktion vom  $Kp_{30}$ : 176—178° des Gemisches der Anhydroverbindungen (s. o.) über die Bisulfitverbindung (PAAL, B. 49, 1580). — Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 181—183°.

Semicarbazon  $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_{18}H_{14}O \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Wurde aus dem krystallisierten und öligen Anteil des Dehydratationsgemisches (s. o.) durch Erwärmen der alkoh. Lösungen mit salzsaurem Semicarbazid und  $Na_2CO_3$  erhalten (PAAL, B. 49, 1574, 1578). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 207—208° (Zers.). Schwer löslich in Benzol und Wasser, leicht in heißem verd. Alkohol, siedendem Aceton und Eisessig.

Verbindung  $C_{30}H_{24}O_3$  (Einheitlichkeit fraglich). B. Wird aus dem krystallisierten Anteil des Gemisches der Anhydroverbindungen (s. o.) durch Krystallisation aus Aceton + Alkohol + Wasser erhalten (PAAL, B. 49, 1573). — Nadeln. F: 135—136° bei langsamem, 142° bei raschem Erhitzen.

Oxim  $C_{18}H_{14}ON = C_{18}H_{14} \cdot N \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen des krystallisierten oder öligen Anteils der Anhydroverbindungen (s. o.) in Alkohol bezw. verd. Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und  $Na_2CO_3$  (PAAL, B. 49, 1573, 1577). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 109—111°. Wird aus der Lösung in verd. Natronlauge durch  $CO_2$  oder verd. Essigsäure unverändert abgeschieden.

**$\alpha$ -Oxy- $\beta,\gamma$ -diacetoxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-propan**  $C_{18}H_{20}O_5 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-glycerin durch Kochen mit Acetanhydrid oder durch Behandeln mit Acetylchlorid in Pyridin (PAAL, B. 49, 1570). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 129—131°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

3. **1.3.4-Trioxyl-2-[ $\gamma$ -methyl- $\beta$ -butenyl]-naphthalin, Hydrolapachol**  $C_{18}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7(OH)_2$ .

Triacetat  $C_{31}H_{24}O_6 = (CH_3)_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (S. 1138). B. Durch Kochen von Lapachol oder Lapacholacetat mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub (MONTI, G. 45 II, 53; R. A. L. [5] 24 I, 1059). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138—140°. — Gibt beim Hydrieren in Alkohol in Gegenwart von Palladiumschwarz Tetrahydrolapacholtriacetat (S. 559).

4.  **$\alpha,\gamma,\delta$ -Trioxy- $\alpha,\alpha$ -diphenyl-butan**  $C_{18}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Oxydation von Allyl-diphenyl-carbinol mit 1%iger  $KMnO_4$ -Lösung (TARASSOW, JK. 41, 1310; C. 1910 I, 739). — Hygroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 136° bis 137°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

5. Trioxy-Verbindungen  $C_{17}H_{20}O_3$ .

1.  **$\beta,\gamma,\delta$ -Trioxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzyl-butan,  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trioxy- $\alpha,\alpha$ -dibenzyl-propan,  $\alpha,\alpha$ -Dibenzyl-glycerin**  $C_{17}H_{20}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus dl-Glycerinsäuremethylester und Benzylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol in einer Ausbeute von höchstens 15% der Theorie (PAAL, B. 49, 1582). — Nadeln. F: 93—94°.

2.  **$\beta,\delta$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\delta$ -phenyl- $\delta$ -[4-oxy-phenyl]-butan**  $C_{17}H_{20}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .

**$\beta,\delta$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\delta$ -phenyl- $\delta$ -[4-methoxy-phenyl]-butan**  $C_{15}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dem Äthylester der  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -[4-methoxy-phenyl]-propionsäure<sup>1)</sup> und  $CH_3 \cdot MgI$  bei 0° (BERBERIANU, *C.* 1913 II, 766). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 95–96°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Petroläther.

**3.  $\alpha,\gamma$ -Trioxy- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ - $p$ -tolyl-butan**  $C_{17}H_{20}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4)(C_6H_5)C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Oxydation von Allyl-phenyl- $p$ -tolyl-carbinol mit 1%iger  $KMnO_4$ -Lösung (KUSJMIN, *Ж.* 41, 1316; *C.* 1910 I, 739). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149° bis 150°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr wenig in Wasser.

**4.  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trioxy- $\alpha,\alpha$ -di- $p$ -tolyl-propan,  $\alpha,\alpha$ -Di- $p$ -tolyl-glycerin**  $C_{17}H_{20}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus di-Glycerinsäuremethylester und  $p$ -Tolylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (PAAL, *B.* 49, 1581). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116–117°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aceton und Essigester in der Wärme, löslich in Äther, Benzol und  $CS_2$ , sehr wenig löslich in Petroläther und Wasser.

**6.  $\alpha,\gamma,\delta$ -Trioxy- $\beta,\beta$ -dimethyl- $\delta,\delta$ -diphenyl-butan**  $C_{18}H_{22}O_3 = HO \cdot (C_6H_5)_2C \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl-butyrolacton (Syst. No. 2506) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KÖHN, NEUSTÄDTER, *M.* 39, 298). — Krystalle (aus Benzol). F: 130–133°. Ziemlich löslich in siedendem Benzol, löslich in siedendem Ligroin und heißem verdünntem Alkohol.

**7.  $\beta,\gamma,\varepsilon$ -Trioxy- $\beta$ -methyl- $\delta,\zeta$ -diphenyl-hexan**  $C_{19}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Oxy- $\beta,\delta$ -diphenyl- $\gamma$ -valerolacton und  $CH_3 \cdot MgI$  (SPÄTH, *M.* 33, 1048). — Krystalle (aus heißem Äther + Petroläther). F: 134–135°. Ziemlich schwer löslich in heißem Äther, leicht in Alkohol.

## 7. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$ .

**1. Trioxy-Verbindung**  $C_{14}H_{12}O_3 = C_{14}H_9(OH)_3$  (Trioxydihydroanthracen?). *V.* und *B.* Man destilliert den alkoh. Extrakt des Shensi-Rhabarbers mit Wasserdampf, entzieht der zurückbleibenden, von Harz befreiten wäßr. Lösung Gallussäure und andere Produkte durch Extraktion mit Äther und schüttelt hierauf mit Amylalkohol aus; den braunen teerigen Anteil der ersten Amylalkohol-Extrakte löst man in Alkohol, fällt mit Chloroform ein Harz aus und erhitzt dieses mit 3%iger Schwefelsäure; die so erhaltene wäßr. Lösung extrahiert man mit Äther und schüttelt die äther. Lösung zunächst mit Ammoniumcarbonat-Lösung, dann mit Sodaauslösung aus; die letztere enthält neben Emodin die Trioxy-Verbindung (TUTIN, CLEWER, *Soc.* 99, 960). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 256°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure.

Triacetat  $C_{20}H_{18}O_6 = C_{14}H_9(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . Nadeln (aus Essigester). F: 113° (TUTIN, CLEWER, *Soc.* 99, 961).

**2.  $\gamma$ -Oxy- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-oxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen, [4-Oxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-carbinol**  $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

$\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -oxy- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{17}H_{17}O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, *A.* 393, 251. — *B.* Durch Schütteln von  $\alpha,\gamma$ -Dichlor- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen in Benzol-Äther-Lösung mit Wasser (STRAUS, *A.* 374, 150). — Nadeln mit Krystall-Benzol (aus Benzol + Petroläther). F: 75–76°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther. Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: Str. — Sehr zersetzlich. Gibt in Benzol-Lösung mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von  $CaCl_2$  das Ausgangsmaterial, mit Bromwasserstoff (in geringem Überschuß) in Gegenwart von  $CaBr_2$   $\alpha$  (oder  $\gamma$ )-Chlor- $\gamma$  (oder  $\alpha$ )-brom- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen (Str., *A.* 374, 152, 192). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

$\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -methoxy- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{18}H_{19}O_4Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, *A.* 393, 251. — *B.* Man versetzt eine Lösung von  $\alpha,\gamma$ -Dichlor- $\alpha,\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen in

<sup>1)</sup> Über diese Säure finden sich in der Literatur keine Angaben.

Äther bei 0° mit Methanol, fügt sofort Eiswasser und Äther zu und schüttelt die äther. Lösung zur Entfernung des Methanols mehrmals mit Wasser aus (Str., A. 374, 152). — Blättchen (aus Äther + methylat-haltigem Methanol). F: 44—45°. — Spaltet sehr leicht HCl ab unter Bildung von 4,4'-Dimethoxy-chalkon. — Löslich in konz. Schwefelsäure und in flüssigem Schwefeldioxyd mit violetter Farbe.

**$\alpha$ -Brom- $\gamma$ -oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_{17}H_{19}O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr : CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. Durch Einw. von Wasser oder feuchtem Silberoxyd auf  $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ , $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen in Äther (Str., A. 374, 165, 176). — Nadeln mit Krystall-Benzol (aus Benzol + Petroläther). F: 83° bis 84°. Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: Str., A. 374, 167. — Färbt sich am Licht rasch violett. Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Wasser ab. Liefert bei Einw. von Mineralsäuren in Methanol 4,4'-Dimethoxy-chalkon. Gibt in Benzol-Lösung mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von  $CaBr_2$   $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ , $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen, mit Bromwasserstoff in Gegenwart von  $CaBr_2$   $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ , $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen (Str., A. 374, 168, 187). — Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in flüssigem Schwefeldioxyd sind rotviolett.

**$\alpha$ -Brom- $\gamma$ -methoxy- $\alpha$ - $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen**  $C_{18}H_{19}O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr : CH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. Bei sehr kurzer Einw. von Methanol auf  $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ , $\gamma$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen in Äther bei 0° (Str., A. 374, 178). — Blättchen. F: 39,5—40,5°. Ist äußerst zersetzlich. Gibt beim Behandeln mit Alkohol 4,4'-Dimethoxy-chalkon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

**3.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ , $\epsilon$ -bis-[4-oxy-phenyl]- $\beta$ -amylen**  $C_{17}H_{18}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

$\gamma$ , $\delta$ , $\epsilon$ -Trichlor- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ , $\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -amylen  $C_{19}H_{18}O_3Cl_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH : CCl \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 252 Anm. 1. — B. Durch Behandeln von  $\alpha$ , $\gamma$ , $\delta$ , $\epsilon$ -Tetrachlor- $\alpha$ , $\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -amylen mit feuchtem Silberoxyd in Äther (Str., A. 374, 77). — Nadeln (aus  $CS_2$ ). F: 121°. — Gibt mit HCl in Benzol in Gegenwart von  $CaCl_2$  das Ausgangsmaterial zurück.

$\gamma$ , $\delta$ , $\epsilon$ -Trichlor- $\alpha$ -methoxy- $\alpha$ , $\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -amylen  $C_{20}H_{21}O_3Cl_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH : CCl \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 252 Anm. 1.

a) Höherschmelzende Form. Ist diastereoisomer mit der niedrigerschmelzenden Form (Str., A. 374, 48). — B. Neben der niedrigerschmelzenden Form bei Einw. von Methanol auf  $\alpha$ , $\gamma$ , $\delta$ , $\epsilon$ -Tetrachlor- $\alpha$ , $\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -amylen in Benzol bei Zimmertemperatur (Str., A. 374, 75). — Blättchen (aus Benzol). F: 99—100°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Spaltet beim Aufbewahren in Methanol HCl ab. Gibt beim Behandeln mit Aluminium-Amalgam und Natriummethylat-Lösung in Benzol  $\gamma$ -Chlor- $\epsilon$ -methoxy- $\alpha$ , $\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha$ , $\gamma$ -pentadien. — Gibt mit konz. Schwefelsäure erst eine gelbgrüne, dann eine gelbbraune Färbung.

b) Niedrigerschmelzende Form. Ist diastereoisomer mit der höherschmelzenden Form (Str., A. 374, 48). — B. s. oben. — Nadeln (aus Petroläther). F: 80—81°. — Verhält sich wie die höherschmelzende Form.

## 8. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3$ .

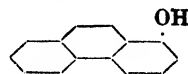
### 1. Trioxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_3$ .

1. **1.5.9 - Trioxy - anthracen, 1.5 - Dioxy - anthranol - (9)**  $C_{14}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_3 \begin{Bmatrix} C(OH) \\ CH \end{Bmatrix} C_6H_3 \cdot OH$  ist desmotrop mit 1.5-Dioxy-9-oxo-9.10-dihydro-anthracen  $HO \cdot C_6H_3 \begin{Bmatrix} CO \\ CH_2 \end{Bmatrix} C_6H_3 \cdot OH$ , Syst. No. 780.

Triacetat  $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$  (S. 1139). B. Durch Kochen von Anthrafin mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HROSE, B. 45, 2479). — Nadelchen. F: 248—255° (vgl. die abweichende Angabe im *Hptw.*).

2. **1.5.6 - Trioxy - phenanthren**  $C_{14}H_{10}O_3$ , s. nebenstehende Formel.

1.5.6-Trimethoxy-phenanthren  $C_{17}H_{16}O_3 = C_{14}H_7(O \cdot CH_3)_3$  (S. 1140). B. Man erhitzt 1.6-Dimethoxy-5-acetoxy-phenanthren mit HO OH



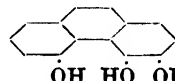
alkoh. Natriumäthylat-Lösung im mit Stickstoff gefüllten Rohr auf 100° und schüttelt das Reaktionsprodukt mit Dimethylsulfat und Wasser (PSCHORR, B. 45, 2220). Durch Erhitzen von 1.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(4) im Vakuum über den Schmelzpunkt (PSCHORR, A. 373, 71). — F: 137—138°. Kp<sub>10</sub>: 270 (korr.).

**5.6-Dimethoxy-1-äthoxy-phenanthren**  $C_{18}H_{18}O_3 = C_{14}H_7(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch 8-stdg. Erhitzen von 3.4-Dimethoxy-8-äthoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) mit 20 Tln. Eisessig auf 220° (PSCHORR, ZEIDLER, A. 373, 78). Durch Erhitzen von 5.6-Dimethoxy-1-äthoxy-phenanthren-carbonsäure-(4) bei 15 mm Druck auf ca. 195—205° (PSCHORR, A. 373, 73). — Blättchen (aus Methanol). F: 100°. Kp<sub>10</sub>: 270—280°. — Verbindung mit Pikrinsäure  $C_{18}H_{18}O_3 + C_6H_3O_7N_3$ . Dunkelrote Nadeln oder Stäbchen (aus Alkohol). F: 119°.

**1.6-Dimethoxy-5-acetoxy-phenanthren**  $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_7(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Bromoxydihydro- $\alpha$ -methyilmorphinmethylläther (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 150° (PSCHORR, B. 45, 2219). — Blättchen oder Nadeln (aus Methanol). F: 196°. Schwer löslich in Methanol.

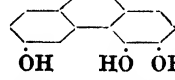
**3. 3.4.5-Trioxo-phenanthren**  $C_{14}H_{10}O_3$ , s. nebenstehende Formel.

**3.4.5-Trimethoxy-phenanthren**  $C_{17}H_{16}O_3 = C_{14}H_7(O \cdot CH_3)_3$  (S. 1141). B. Durch 40-stdg. Erhitzen von 3.4.5-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) mit 20 Tln. Eisessig auf 210—220° (PSCHORR, A. 391, 53). Über die Bildung beim Abbau von Isothebain-methyläther (Syst. No. 3163) vgl. GADAMER, Z. ang. Ch. 26, 627. — Verbindung mit Pikrinsäure  $C_{17}H_{16}O_3 + C_6H_3O_7N_3$ . F: 167° (Psch.).



**4. 3.4.6-Trioxo-phenanthren**  $C_{14}H_{10}O_3$ , s. nebenstehende Formel.

**3.6-Dimethoxy-4-acetoxy-phenanthren**, Thebaolacetat  $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_7(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 1141). B. Durch Kochen von Brom-acetoxydihydro- $\alpha$ -methyilmorphinmethylläther mit Essigsäureanhydrid (PSCHORR, B. 45, 2218). — F: 118—122°. — Verbindung mit Pikrinsäure  $C_{18}H_{16}O_4 + C_6H_3O_7N_3$ . Ziegelrote Nadeln. F: 139° (korr.).



**2. 4.5.9 (oder 4.5.10)-Trioxo-2-methyl-anthracen**  $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_{14}H_6(OH)_3$ , ist desmotrop mit Chrysophanhydranthron, Syst. No. 780. Zur Konstitution vgl. Hptw., Bd. VIII, S. 335, Anm. 4.

**Triacetat, Triacetylchrysophanhydranthron**  $C_{21}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot C_{14}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$  (S. 1142). Gelbliche Prismen und Blättchen (aus Benzol oder Eisessig). F: 238—240° (HESSE, A. 368, 75), 236—237° (EDER, Ar. 254, 13), 232° (unkorr.) (IWAKARA, Ar. Pth. 65, 319). Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther (I.). Die verd. Lösungen in Alkohol und Eisessig fluorescieren blauviolett (H.; E.; I.). — Gibt mit Chromsäure in warmem Eisessig Chrysophan-säurediacetat (Syst. No. 808), in warmem Eisessig + Acetanhydrid Diacetylrhein (Syst. No. 1460) (H.). — Die Lösung in verd. Kalilauge ist rot (E.; I.).

**3.  $\epsilon$ -Oxy- $\alpha\epsilon$ -bis-[4-oxy-phenyl]- $\alpha\gamma$ -pentadien**  $C_{17}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH : CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

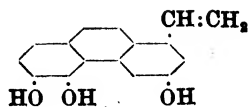
**$\gamma$ -Chlor- $\epsilon$ -methoxy- $\alpha\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha\gamma$ -pentadien**  $C_{20}H_{21}O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. Man versetzt die Benzol-Lösung von  $\gamma\epsilon$ -Dichlor- $\alpha\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha\gamma$ -pentadien mit Methanol und mischt sofort mit Eiswasser (St., A. 374, 72). Durch Behandeln von  $\gamma\delta\epsilon$ -Trichlor- $\alpha$ -methoxy- $\alpha\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -amylen in Benzol mit Aluminium-Amalgam und Natriummethylat-Lösung (St., A. 374, 77). Durch Einw. von Aluminium-Amalgam und Natriummethylat in Methanol auf  $\alpha\gamma\delta\epsilon$ -Tetrachlor- $\alpha\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -amylen (St., A. 374, 72). — Nadeln oder Blättchen (aus Petroläther). F: 87—88°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Gibt mit Methanol in Gegenwart von etwas HCl Dianisalacetone (St., A. 374, 73). Liefert in Benzol-Lösung mit PCl<sub>5</sub> oder in Petroläther beim Einleiten von HCl die PCl<sub>5</sub>- bzw. HCl-Additionsverbindung von  $\gamma\epsilon$ -Dichlor- $\alpha\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha\gamma$ -pentadien (St., A. 374, 74). — Ist mit blauer Farbe löslich in konz. Schwefelsäure und in flüssigem Schwefeldioxyd.

**$\gamma$ -Brom- $\epsilon$ -methoxy- $\alpha\epsilon$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha\gamma$ -pentadien**  $C_{20}H_{21}O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH : CBr \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STRAUS, A. 393, 251. — B. Man kocht Dianisalacetone mit PBr<sub>3</sub> in Benzol, schüttelt das Reaktionsprodukt mit HgBr<sub>2</sub> in der Siedehitze und zersetzt das entstandene Doppelsalz mit einer Lösung von KBr in 66%igem Methanol (St., A. 374, 180). — Blättchen (aus Äther + Methanol). F: 102—103°. — Färbt sich am Licht blauviolett. Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure Dianisalacetone. Einw. von HBr in Äther-Ligroin-Lösung: St. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

9. Trioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-20}O_3$ .Trioxy-Verbindungen  $C_{16}H_{12}O_3$ .

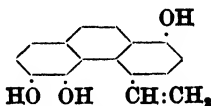
1. **3.5.6-Trioxy-1-vinyl-phenanthren**  $C_{16}H_{12}O_3$ , s. nebenstehende Formel.

Trimethyläther  $C_{16}H_{12}O_3 = CH_2:CH \cdot C_{14}H_8(O \cdot CH_3)_3$  (S. 1143). B. Durch 4—5-stdg. Kochen von Dimethylmorphothebainmethin-jodmethylat (Syst. No. 1870) mit methylalkoholischer Natronlauge (PSCHORR, A. 373, 65).



2. **1.5.6-Trioxy-4-vinyl-phenanthren**  $C_{16}H_{12}O_3$ , s. nebenstehende Formel.

Trimethyläther, **1.5.6-Trimethoxy-4-vinyl-phenanthren**  $C_{16}H_{12}O_3 = CH_2:CH \cdot C_{14}H_8(O \cdot CH_3)_3$  (S. 1143). B. Durch 4-stdg. Kochen von Dimethebenin-methylsulfmethylat (Syst. No. 1870) mit 5%iger alkoh. Kalilauge (PSCHORR, A. 373, 70). — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton unter Kühlung außer 1.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(4) Oxy-thebenol-methyläther (P.; vgl. GULLAND, VIRDEN, Soc. 1928, 924).



**5.6-Dimethoxy-1-äthoxy-4-vinyl-phenanthren**  $C_{16}H_{12}O_3 = CH_2:CH \cdot C_{14}H_8(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch 3-stdg. Kochen von Methäthebeninmethin-jodmethylat mit 14%iger alkoh. Kalilauge (PSCHORR, A. 373, 72). — Gelbliche Tafeln (aus Petroläther). F:  $78^\circ$ . — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton unter Kühlung 5.6-Dimethoxy-1-äthoxy-phenanthren-carbonsäure-(4) und Oxy-thebenol-äthyläther (P.; vgl. GULLAND, VIRDEN, Soc. 1928, 924). Gibt bei kurzem Kochen mit Eisessig Thebenol-äthyläther (Syst. No. 2407).

10. Trioxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-22}O_3$ .1. Trioxy-Verbindungen  $C_{19}H_{16}O_3$ .

1. **2.4.2'-Trioxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_5(OH)_2$ .

**2.4.2'-Trimethoxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2.4.2'-Trimethoxy-triphenylcarbinol beim Kochen mit Ameisensäure (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 773). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $118^\circ$ .

2. **3.4.5-Trioxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_5(OH)_2$ .

**3.4.5-Trimethoxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 3.4.5-Trimethoxy-triphenylcarbinol beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (BOGERT, ISHAM, Am. Soc. 36, 521). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $133^\circ$  (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

$\alpha$ -Chlor-3.4.5-trimethoxy-triphenylmethan, **3.4.5-Trimethoxy-triphenylchlormethan**  $C_{19}H_{15}O_3Cl = (C_6H_5)_3CCl \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$ . B. Man leitet HCl in eine Lösung von 3.4.5-Trimethoxy-triphenylcarbinol in Äther unter Kühlung ein (BOGERT, ISHAM, Am. Soc. 36, 521). — Prismen (aus Äther). F:  $110^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Ligroin, Äther und Benzol. — Färbt sich an der Luft rot. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt.

3. **4.4'.4''-Trioxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4 \cdot OH)_3$ .

Trimethyläther, **4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_3$  (S. 1143). B. Beim Kochen von 4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylcarbinol mit Ameisensäure (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 771). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe und wird aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser unverändert gefällt (NOELTING, KEMPF, Bl. [4] 17, 386).

4. **2.4.a-Trioxy-triphenylmethan, 2.4-Dioxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(OH)_2$ . B. Entsteht durch Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf 2.4-Dioxy-benzophenon in Äther (BAEYER, A. 372, 86). — Prismen (aus Chloroform + Gasolin). F:  $124^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform; mit gelbroter Farbe löslich in Eisessig; färbt sich mit Mineralsäuren blutrot; die Lösung in Natronlauge ist farblos. — Beim Erwärmen der Lösung in Nitrobenzol auf  $100^\circ$  entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt  $264^\circ$  (dunkelbraune Nadeln aus Aceton; unlöslich in Alkalien). Beim Kochen der Lösung in Natronlauge entstehen Benzophenon und 2.4-Dioxy-benzophenon.

Perchlorat des 2.4-Dioxy-triphenylcarbinols  $C_{19}H_{16}O_6Cl = [(HO) \cdot C_6H_5 \cdot C(C_6H_5)_2] \cdot ClO_4$ . Braune Tafeln (aus Benzol). Verpufft beim Erhitzen (BAEYER, A. 372, 88). Leicht löslich in Aceton und Nitrobenzol mit brauner Farbe. Wird durch Wasser zersetzt.

**4a-Dioxy-2-methoxy-triphenylmethan, 4-Oxy-2-methoxy-triphenylcarbinol**  $C_{20}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Benzophenonchlorid und Resorcinmonomethyläther (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* 39, 1686). — F: 132° (Zers.). — Gibt mit verschiedenen Lösungsmitteln additionelle Verbindungen.

**2a-Dioxy-4-methoxy-triphenylmethan, 2-Oxy-4-methoxy-triphenylcarbinol**  $C_{20}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Entsteht durch Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf 2-Oxy-4-methoxy-benzoesäureäthylester (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* 39, 1687). — Krystalle (aus Eisessig). F: 154°; zersetzt sich bei 158°.

**α-Oxy-2,4-dimethoxy-triphenylmethan, 2,4-Dimethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$  (S. 1144). B. Entsteht durch Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf 2,4-Dimethoxy-benzophenon (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 43, 1210). Durch Einw. von 2,4-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid auf Benzophenon (KAU., KIESER, B. 45, 2335). — Tafeln (aus Alkohol). F: 138°; ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und  $CS_2$ , schwerer löslich in Alkohol, sehr wenig in Ligroin (KAU., P.). Fällt aus der dunkelroten Lösung in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus (KAU., P.). Relative Basizität gegenüber Eisessig-Schwefelsäure: KAU., KIE., B. 46, 3790. — Wird auch durch siedende alkalische Kalilauge nicht angegriffen (KAU., P.). Bei der Reduktion mit siedender Ameisensäure oder mit Zinkstaub und siedendem Eisessig entsteht 2,4-Dimethoxy-triphenylmethan; Einw. anderer Reduktionsmittel: KAU., P., B. 43, 1211; 45, 772. Bei Einw. eines Gemisches aus Eisessig und verd. Schwefelsäure erhält man Resorcin-dimethyläther (KAU., P.). Liefert beim Kochen mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$  3-Oxy-9-phenyl-xanthen (KAU., P.). Bei Einw. von  $PCl_5$  in Chloroform entsteht 5-Chlor-2,4-dimethoxy-triphenylcarbinol, bei Einw. von Brom in  $CS_2$  oder in konz. Schwefelsäure 5-Brom-2,4-dimethoxy-triphenylcarbinol (KAU., P.).

**5-Chlor-α-oxy-2,4-dimethoxy-triphenylmethan, 5-Chlor-2,4-dimethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{21}H_{19}O_3Cl = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5Cl(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von 2,4-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit  $PCl_5$  in Chloroform (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 775). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot.

**5-Brom-α-oxy-2,4-dimethoxy-triphenylmethan, 5-Brom-2,4-dimethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{21}H_{19}O_3Br = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5Br(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von Brom auf 2,4-Dimethoxy-triphenylcarbinol in  $CS_2$  oder konz. Schwefelsäure (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 775). — Prismen (aus Benzol und Eisessig). F: 186°. Leicht löslich in Chloroform und  $CS_2$ , ziemlich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer in Ligroin. — Die Lösung in Eisessig ist weinrot, die Lösung in konz. Schwefelsäure dunkelrot.

**5. 2,5-α-Trioxo-triphenylmethan, 2,5-Dioxy-triphenylcarbinol**  $C_{11}H_{10}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(OH)_2$ . B. Durch Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf 2,5-Dioxy-benzoesäureäthylester (BAEYER, A. 372, 82). — Blättchen mit  $\frac{1}{2}$  Mol Benzol (aus Benzol). F: 110°; schmilzt benzolfrei bei 136°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Gasolin. Die rote Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure grün; die grüne Färbung verschwindet wieder auf Zusatz von Wasser oder Alkohol. Löslich in Natronlauge mit brauner Farbe. — Beim Einleiten von  $HCl$  in die äther. Lösung entsteht ein grünes Chlorid, dessen farblose Lösung in Äther durch Natronlauge vorübergehend blau gefärbt wird.

**α-Oxy-2,5-dimethoxy-triphenylmethan, 2,5-Dimethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$  (S. 1144). Relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: KAUFFMANN, KIESER, B. 46, 3790.

**6. 2,4'-α-Trioxo-triphenylmethan, 2,4'-Dioxy-triphenylcarbinol**  $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5C(OH)(C_6H_5 \cdot OH)_2$ .

**α-Oxy-2,4'-dimethoxy-triphenylmethan, 2,4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{22}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von 2-Methoxy-phenylmagnesiumjodid auf 4-Methoxy-benzophenon (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 772). — Blättchen (aus Ligroin oder Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

**7. 3,4-α-Trioxo-triphenylmethan, 3,4-Dioxy-triphenylcarbinol**  $C_{18}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(OH)_2$ .

**4a-Dioxy-3-methoxy-triphenylmethan, 4-Oxy-3-methoxy-triphenylcarbinol**

$C_{20}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot OH$  bezw.  $(C_6H_5)_2C \cdot \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ . B. Durch längere Einw. von Guajacol auf Benzophenonchlorid bei Zimmertemperatur (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* 38, 1593). — Benzoides Form. Aus alkal. Lösung mit  $CO_2$  gefällt.

Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 159°. — Chinoide Form. Braune Krystalle (aus 60%iger Essigsäure). F: 147°. — Beide Formen spalten beim Erhitzen Wasser ab unter Bildung von 3-Methoxy-fuchson, und zwar die chinoide Form schneller als die benzoide. Geschwindigkeit der Wasserabspaltung beider Formen bei 75°: G., v. St. Bei Einw. von 1 Mol Chlor bezw. 1 Mol Brom in  $CCl_4$  entsteht 5-Chlor- bezw. 5-Brom-3-methoxy-fuchson.

*a*-Oxy-3,4-dimethoxy-triphenylmethan, 3,4-Dimethoxy-triphenylcarbinol  $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$  (S. 1145). Löst sich in Eisessig-Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: KAUFFMANN, KIESER, B. 46, 3790. — Beim Kochen mit Ameisensäure oder mit alkoh. Salzsäure entsteht 3,4-Dimethoxy-triphenylmethan (KAU., PANNWITZ, B. 45, 773).

5-Chlor-4*a*-dioxy-3-methoxy-triphenylmethan, 5-Chlor-4-oxy-3-methoxy-triphenylcarbinol  $C_{20}H_{17}O_3Cl = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4Cl(OH) \cdot O \cdot CH_3$  bezw.

$O \cdot CH_3$   
 $(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} OH \\ OH \end{array}$  B. Bei längerem Erhitzen von 5-Chlor-3-methoxy-fuchson mit Cl

1*n*-Alkalilösung (GOMBERG, VAN STONE, Am. Soc. 38, 1596). — Benzoide Form. Aus alkal. Lösung mit  $CO_2$  gefällt. Farblose Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 166—168°. — Chinoide Form. Orangefarbene Krystalle (aus 60%iger Essigsäure). F: 159—161°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Beide Formen spalten beim Erhitzen Wasser ab unter Bildung von 5-Chlor-3-methoxy-fuchson, und zwar die benzoide Form langsamer als die chinoide. Geschwindigkeit der Wasserabspaltung beider Formen bei 75° und 95°: G., v. St.

5-Brom-4*a*-dioxy-3-methoxy-triphenylmethan, 5-Brom-4-oxy-3-methoxy-triphenylcarbinol  $C_{20}H_{17}O_3Br = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot O \cdot CH_3$  bezw.  $(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} OH \\ OH \end{array}$   
 Br

B. Durch Einw. einer 1*n*-Alkalilösung auf 5-Brom-3-methoxy-fuchson (GOMBERG, VAN STONE, Am. Soc. 38, 1595). — Benzoide Form. Aus alkal. Lösung mit  $CO_2$  gefällt. Farblose Krystalle (aus Petroläther oder Äther). F: 156°. — Chinoide Form. Orangefarbene Krystalle (aus 60%iger Essigsäure). F: 151°. — Beide Formen spalten beim Erhitzen Wasser ab unter Bildung von 5-Brom-3-methoxy-fuchson, und zwar die benzoide Form langsamer als die chinoide Form. Geschwindigkeit der Wasserabspaltung beider Formen bei 75° und 95°: G., v. St.

8. 3,5*a*-Trioxy-triphenylmethan, 3,5-Dioxy-triphenylcarbinol  $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

*a*-Oxy-3,5-dimethoxy-triphenylmethan, 3,5-Dimethoxy-triphenylcarbinol  $C_{21}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 3,5-Dimethoxy-benzoesäuremethylester und  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Äther (KAUFFMANN, KIESER, B. 46, 3800). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. Sehr wenig löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform. Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist schwach gelb. Relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., B. 46, 3790.

9. 4,4'*a*-Trioxy-triphenylmethan, 4,4'-Dioxy-triphenylcarbinol, Benzaurin  $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$  (S. 1145). Absorptionsspektrum des Benzaurins in heißer alkoholischer Lösung und seines Natriumsalzes in alkal. Lösung: R. MEYER, O. FISCHER, B. 46, 72, 74. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (NOELTING, KEMPF, Bl. [4] 17, 388).

S. 1145, Z. 31 v. u. statt „D.“ lies „Doebner“.

*a*-Oxy-4,4'-dimethoxy-triphenylmethan, 4,4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol  $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$  (S. 1145). B. Aus 4-Methoxy-benzophenon und 4-Methoxy-phenylmagnesiumjodid (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 771). — Färbt tannierte Baumwolle orangefarben (NOELTING, KEMPF, Bl. [4] 17, 387).

2. *a*-Oxy- $\beta$ -phenyl-*a,a*-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, Bis-[4-oxy-phenyl]-benzyl-carbinol  $C_{20}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$ .

Bis-[4-methoxy-phenyl]-benzyl-carbinol  $C_{22}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von 4,4'-Dimethoxy-benzophenon mit Benzylmagnesiumchlorid (OZSCHOW, Bl. [4] 25, 178). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° entsteht  $\beta$ -Phenyl-*a,a*-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen.



3. Trioxy-Verbindungen  $C_{21}H_{20}O_3$ .

1.  $\alpha,\beta,\beta$ -*Tris-[4-oxy-phenyl]-propan*  $C_{21}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Man erhitzt Chloraceton mit Phenol und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (LIPP-MANN, B. 45, 2490). — Schwach rötliche Flocken (aus Äther + Petroläther). Zersetzt sich bei 175°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure, schwer in heißem Benzol und Chloroform. Die äther. Lösung ist in durchfallendem Licht rot, in auffallendem Licht blaviolett. — Gibt mit Brom in essigsaurer Lösung ein gelbes Substitutionsprodukt. Die alkal. Lösung färbt sich mit Kaliumferricyanid bordeauxrot. Mit  $FeCl_3$  entsteht in alkoh. Lösung eine gelbliche Färbung.

Monoacetat  $C_{23}H_{22}O_4 = C_{21}H_{20}O_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von  $\alpha,\beta,\beta$ -Tris-[4-oxy-phenyl]-propan mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (LIPP-MANN, B. 45, 2490). — Weiße Masse. Zersetzt sich bei 155°, ohne zu schmelzen.

2.  $4,4'$ -*a*-Trioxy-3,3'-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol  $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH]_2$ .

$\alpha$ -Oxy-4,4'-dimethoxy-3,3'-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-bis-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-carbinol  $C_{23}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3]_2$ . B. Durch Oxydation von Phenyl-bis-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-methan mit  $PbO_2$  in essigsaurer Lösung (NOELTING, KEMPF, Bl. [4] 17, 387). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Färbt tannierte Baumwolle intensiv rot.

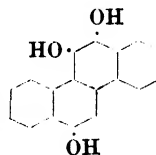
3.  $6,6'$ -*a*-Trioxy-3,3'-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-bis-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinol  $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH]_2$ .

$\alpha$ -Oxy-6,6'-dimethoxy-3,3'-dimethyl-triphenylmethan, Phenyl-bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-carbinol  $C_{23}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3]_2$ . B. Entsteht durch Oxydation von Phenyl-bis-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-methan mit  $PbO_2$  in essigsaurer Lösung (NOELTING, KEMPF, Bl. [4] 17, 387). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe. Färbt tannierte Baumwolle nicht.

11. Trioxy-Verbindungen  $C_n H_{2n-24} O_3$ .

1. 1.2.8-Trioxy-chrysen<sup>1)</sup>  $C_{18}H_{12}O_3$ , s. nebenstehende Formel.

1.2.8-Triäthoxy-chrysen  $C_{24}H_{24}O_3 = C_{18}H_{12}(O \cdot C_2H_5)_3$ . B. Man reduziert die Natrium-Verbindung des 8-Oxy-chrysenchinons-(1.2) in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit  $Na_2S_2O_4$  und kocht das Reaktionsprodukt mit Diäthylsulfat (BESCHKE, A. 384, 191). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142°. Die Lösungen fluorescieren stark blau.

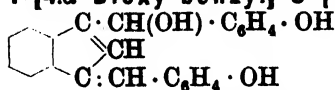


1.2.8-Triacetoxo-chrysen  $C_{24}H_{16}O_6 = C_{18}H_{12}(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . B. Man kocht 8-Acetoxy-chrysenchinon-(1.2) mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (BESCHKE, A. 384, 190). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 195°.

2. 3.4.5-Trioxy- $\alpha$ -benzyl-stilben,  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\beta$ -[3.4.5-trioxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{21}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_2(OH)_3$ .

3.4.5-Trimethoxy- $\alpha$ -benzyl-stilben,  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\beta$ -[3.4.5-trimethoxy-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{24}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Einw. von  $HCl$  auf [3.4.5-Trimethoxy-phenyl]-dibenzyl-carbinol in Äther bei 0° (BOGERT, ISHAM, Am. Soc. 36, 529). — Krystalle (aus Ligroin). F: 93° (korr.).  $Kp_{20}$ : 320° (geringe Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform,  $CS_2$  und Benzol, schwer in Ligroin und Pyridin, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Ozon in 70%iger Essigsäure bei 70° [3.4.5-Trimethoxy-phenyl]-benzyl-keton. Liefert mit Brom in Chloroform ein unbeständiges Dibromid.

<sup>1)</sup> Bezifferung von Chrysen siehe Ergw. Bd. V, S. 355.

12. Trioxy-Verbindung  $C_nH_{2n-28}O_3$ .1-[4.α-Dioxy-benzyl]-3-[4-oxy-benzal]-inden  $C_{23}H_{18}O_3 =$ 

1-[α-Oxy-4-methoxy-benzyl]-3-[4-methoxy-benzal]-inden, 1-[α-Oxy-anisyl]-3-anisal-inden  $C_{25}H_{22}O_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (S. 1149). B. Aus 3-[α-Oxy-anisyl]-inden und Anisaldehyd in alkoh. Kalilauge (COUBTOT, A. ch. [9] 4, 200).

13. Trioxy-Verbindung  $C_nH_{2n-30}O_3$ .

α,γ-Dioxy-α,γ,γ-triphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-propan  $C_{27}H_{24}O_3 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

α,γ-Dioxy-α,γ,γ-triphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-propan  $C_{28}H_{26}O_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . B. Aus β-Oxy-β-phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäureäthylester<sup>1)</sup> und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$  bei 0° (BERBERIANU, C. 1918 II, 766). — Blättchen (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in Benzol, sehr wenig in Petroläther, unlöslich in Wasser.

## D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. Tetraoxy-Verbindungen  $C_nH_{2n}O_4$ .1. Tetraoxy-Verbindungen  $C_6H_{12}O_4$ .

1. *Derivate von Cyclohexantetrolen*  $C_6H_{12}O_4 = C_6H_8(\text{OH})_4$ , deren Hydroxylstellung unbekannt ist.

Dichlorcyclohexantetrol, Inositdichlorhydrin  $C_6H_{10}O_4Cl_2 = C_6H_8Cl_2(\text{OH})_4$ . B. Durch längere Einw. von alkoh. Salzsäure auf das Triacetat (s. u.) (GRIFFIN, NELSON, Am. Soc. 37, 1561). — Prismen (aus Alkohol). F: 221°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Essigester, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Gibt bei der Acetylierung das Tetraacetat vom Schmelzpunkt 118°.

Triacetat  $C_{12}H_{18}O_7Cl_2 = C_6H_8Cl_2(\text{OH})(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3$ . B. Entsteht neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Inosit mit Acetylchlorid unter Druck auf 140° (GRIFFIN, NELSON, Am. Soc. 37, 1561). — Farbloser, spröder Gummi.  $Kp_{2,5}$ : 216—217°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und heißem Wasser. — Gibt bei längerer Einw. von alkoh. Salzsäure Dichlorcyclohexantetrol. Beim Acetylieren mit Acetanhydrid entsteht das Tetraacetat vom Schmelzpunkt 118°.

Tetraacetat, Inositdichlorhydrintetraacetat vom Schmelzpunkt 118°  $C_{14}H_{18}O_8Cl_2 = C_6H_8Cl_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4$ . B. Entsteht neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Inosit mit Acetylchlorid unter Druck auf 140° (GRIFFIN, NELSON, Am. Soc. 37, 1561). Durch Acetylierung von Dichlorcyclohexantetrol oder Dichlorcyclohexantetroltriacetat (GR., N.). — Prismen (aus Alkohol). F: 118°.

Bei 186° schmelzendes Tetraacetat eines Dichlorcyclohexantetrols, Inositdichlorhydrintetraacetat vom Schmelzpunkt 186°  $C_{14}H_{18}O_8Cl_2 = C_6H_8Cl_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4$ . B. Entsteht neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Inosit mit Acetylchlorid unter Druck auf 140° (GRIFFIN, NELSON, Am. Soc. 37, 1561). — Schuppen (aus Alkohol). F: 186°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester, Eisessig, Benzol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Dibromcyclohexantetrol, Inositdibromhydrin  $C_6H_{10}O_4Br_2 = C_6H_8Br_2(\text{OH})_4$  (S. 1151). B. Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Scyllithexaacetat (S. 592) mit einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig im Rohr auf 145—150° (MÜLLER, Soc. 101, 2407). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Inosit

<sup>1)</sup> Über das Ausgangsmaterial finden sich in der Literatur keine Angaben.

mit Acetyl bromid im Rohr auf 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1558). Zur Bildung durch Erhitzen von Inosithexaacetat mit Eisessig-Bromwasserstoff nach MÜLLER (*Soc.* 91, 1788) vgl. a. Gr., N., *Am. Soc.* 37, 1558. Inosidibromhydrin entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von Acetyl bromid auf Pinit im Rohr bei Zimmertemperatur (Gr., N., *Am. Soc.* 37, 1571). Durch Einw. von flüssigem Ammoniak auf Dibromcyclohexantetrol-tetraacetat vom Schmelzpunkt 130° (Gr., N., *Am. Soc.* 37, 1560). — Prismen (aus Wasser). F: 216° (Zers.) (Gr., N.), 210° (M.). Löslich in Benzol, Chloroform, Äther und Amylacetat (Gr., N.). — Gibt beim Acetylieren das Tetraacetat vom Schmelzpunkt 130° (Gr., N.).

**Diacetat**  $C_{10}H_{14}O_6Br_2 = C_6H_8Br_2(OH)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Inosit mit Acetyl bromid im Rohr auf 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1557). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol. — Gibt bei der Acetylierung das Tetraacetat vom Schmelzpunkt 130°.

**Triacetat**  $C_{12}H_{18}O_7Br_2 = C_6H_8Br_2(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . B. Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Inosit mit Acetyl bromid im Rohr auf 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1557). — Prismen (aus Alkohol). F: 124°. — Gibt bei der Acetylierung das Tetraacetat vom Schmelzpunkt 130°.

**Tetraacetat, Inosidibromhydrintetraacetat vom Schmelzpunkt 130° bzw. 140°**  $C_{14}H_{18}O_8Br_2 = C_6H_8Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$  (*S.* 1151). B. Entsteht neben Dibromcyclohexantetrol-tetraacetat vom Schmelzpunkt 225° bzw. 235° und anderen Produkten bei längerem Erhitzen von Scyllithexaacetat mit einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig im Rohr auf 145—150° (MÜLLER, *Soc.* 101, 2406) oder von Inosit mit Acetyl bromid im Rohr auf 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1557) oder bei längerer Einw. von Acetyl bromid auf Pinit bei Zimmertemperatur (Gr., N., *Am. Soc.* 37, 1571). Zur Bildung durch Erhitzen von Inosithexaacetat mit Eisessig-Bromwasserstoff nach MÜLLER (*Soc.* 91, 1782) vgl. a. Gr., N., *Am. Soc.* 37, 1558. Entsteht ferner beim Acetylieren von Dibromcyclohexantetrol, Dibromcyclohexantetrol-diacetat und Dibromcyclohexantetroltriacetat (Gr., N., *Am. Soc.* 37, 1557, 1558). — Prismen (aus Alkohol). F: 130° (Gr., N.), 140° (M.). Löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Eisessig und Essigester, unlöslich in Wasser (Gr., N.). — Gibt bei Einw. von flüssigem Ammoniak Dibromcyclohexantetrol (Gr., N., *Am. Soc.* 37, 1560).

Bei 225° bzw. 235° schmelzendes Tetraacetat eines Dibromcyclohexantetrols, Inosidibromhydrintetraacetat vom Schmelzpunkt 225° bzw. 235°  $C_{14}H_{18}O_8Br_2 = C_6H_8Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$  (*S.* 1151). B. Entsteht neben Dibromcyclohexantetrol-tetraacetat vom Schmelzpunkt 130° bzw. 140° und anderen Produkten bei längerem Erhitzen von Scyllithexaacetat mit einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig im Rohr auf 145—150° (MÜLLER, *Soc.* 101, 2406) oder von Inosit mit Acetyl bromid im Rohr auf 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1557) oder bei längerer Einw. von Acetyl bromid auf Pinit bei Zimmertemperatur (Gr., N., *Am. Soc.* 37, 1571). Zur Bildung durch Erhitzen von Inosithexaacetat mit Eisessig-Bromwasserstoff nach MÜLLER (*Soc.* 91, 1782) vgl. a. Gr., N., *Am. Soc.* 37, 1558. — Schuppen (aus Alkohol), Prismen (aus Benzol). F: 225° (Gr., N.), 235° (M.).

## 2. 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexantetrol-(1.2.3.4), p-Menthantetrol-(1.2.3.4) $C_{10}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot (HO)C \begin{matrix} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix} C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$

B. Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Ascaridol (Syst. No. 2670) in Cymol-Lösung auf 150° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit 0,2%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur behandelt (NELSON, *Am. Soc.* 35, 86). — Krystalle (aus Chloroform). Enthält 1 Mol Krystallwasser, das beim Erwärmen im Vakuum entweicht. Schmilzt wasserfrei bei 128—130°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform. — Gibt bei der Oxydation mit alkal.  $KMnO_4$ -Lösung  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure vom Schmelzpunkt 190—191° (vgl. *Ergw.* Bd. III/IV, S. 185 Anm. 1). Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 1.4-Oxido-p-menthanon-(2)(?) (Syst. No. 2460) und ein Keton (Schmelzpunkt des Semicarbazons 182—184°).

## 3. 1.3.4-Trimethyl-1-[ $\alpha,\beta$ -dioxy-isopropyl]-cyclohexandiol-(3.4), „Dimethyl-limonetrit“ $C_{12}H_{24}O_4 =$

$CH_3 \cdot (HO)C \begin{matrix} C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix} C(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Entsteht bei längerem Erwärmen von 1.2; 8.9-Dioxido-2.4-dimethyl-p-menthan mit Wasser und wenig Benzoesäure auf 115° im Rohr (LEBEDEW, *Ж.* 45, 1307; *C.* 1914 I, 1405). — Dickflüssige Masse. Schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt bei Oxydation mit  $KMnO_4$  1.3.4-Trimethyl-1-acetyl-cyclohexandiol-(3.4) (?).

2. Tetraoxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-6}O_4$ .1. Tetraoxy-Verbindungen  $C_6H_6O_4$ .

1. **1.2.3.5-Tetraoxy-benzol**  $C_6H_6O_4 = C_6H_2(OH)_4$  (S. 1154). B. Die Hydrolyse des salzsauren Trioxaminobenzols (*Hptw. Bd. XIII, S. 827*; OETTINGER, M. 10, 256) wird zweckmäßig in salzsaurer Lösung ausgeführt (NIERENSTEIN, Soc. 111, 5). — Gibt mit  $KHCO_3$  in Wasser unter Durchleiten von  $CO_2$  2.3.4.6-Tetraoxy-benzoesäure (N.). — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot (GOLDSCHMIEDT, ZERNER, M. 31, 473). Färbt sich auf Zusatz von Barytwasser rot, dann schnell grün; Bromdampf vertieft die grüne Farbe; die Flüssigkeit färbt sich beim Verdünnen mit Wasser violett (G., Z., M. 31, 475).

**1.3-Dimethyläther, 2.6-Dimethoxy-hydrochinon**  $C_6H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(OH)_2$  (S. 1154). Leicht löslich in Alkohol und Äther (BARGELLINI, BINI, G. 41 II, 12). — Wird durch feuchte Luft zersetzt. Liefert mit  $CH_3I$  in methylalkoholischer Kalilauge den 1.2.3-Trimethyläther (WILL, B. 21, 612) und den Tetramethyläther des 1.2.3.5-Tetraoxy-benzols, mit  $CH_3I$  und Natriummethylat den Methyläther des 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexanol-(5)-trions-(2.4.6) (Syst. No. 797) (B., B.).

**Tetramethyläther**  $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_2(O \cdot CH_3)_4$  (S. 1154). Liefert mit Acetylchlorid in Gegenwart von  $AlCl_3$  in  $CS_2$  2.3.4.6-Tetramethoxy-acetophenon und geringe Mengen eines Dimethyläthers und eines Trimethyläthers des 2.3.4.6-Tetraoxy-acetophenons (BARGELLINI, BINI, R. A. L. [5] 19 II, 596; vgl. a. CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON, Soc. 1927, 3020). Ähnlicher Verlauf der Reaktion mit Propionylchlorid und Benzoylchlorid: BA., G. 45 I, 87, 89.

**1.3-Dimethyläther-2-äthyläther**  $C_{10}H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$ . B. Man diazotiert 5-Amino-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-äthyläther und zersetzt die Diazoverbindung durch Erhitzen mit Wasser (BOGERT, EHRlich, Am. Soc. 41, 806). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F:  $119^\circ$  (korr.). Ist bereits bei  $100^\circ$  etwas flüchtig. Löslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Natronlauge. — Wird in wäßr. Lösung durch  $FeCl_3$  grün gefärbt. Entfärbt  $KMnO_4$ -Lösung. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch  $TiO_2$  schwach rot gefärbt.

2. **1.2.4.5-Tetraoxy-benzol**  $C_6H_6O_4 = C_6H_2(OH)_4$  (S. 1155). B. Man reduziert 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4) durch Erwärmen mit  $KHSO_3$ -Lösung oder durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (JACKSON, BEGGS, Am. Soc. 36, 1216, 1217). — Bei Einw. von Luftsauerstoff auf die salzsaure Lösung entsteht ein schwarzes Chinhydron. — Kaliumsalz. Farblose Krystalle.

**Tetraacetat**  $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$  (S. 1156). Krystalle (aus Eisessig). F:  $226-227^\circ$  (JACKSON, BEGGS, Am. Soc. 36, 1217).

**3.6.3'.4'.5'.6'-Hexachlor-4.5.2'-trioxy-2-methoxy-diphenyläther**  $C_{15}H_6O_6Cl_6 = HO \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot C_6Cl_2(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Man leitet  $SO_2$  in eine Suspension von 3.6-Dichlor-4-methoxy-5-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxo-phenoxy]-benzochinon-(1.2) und wenig Zinkstaub in verd. Methanol auf dem Wasserbad ein (JACKSON, KELLEY, Am. 47, 209). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F:  $191^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Ligroin; löst sich in verd. Alkalien, zuweilen unter Rotfärbung. — Verhalten beim Erhitzen auf  $130-150^\circ$ : J., K. Wird durch konz. Salpetersäure sofort rot gefärbt. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von  $FeCl_3$  grün.

**3.6.3'.4'.5'.6'-Hexachlor-4.5.2'-trioxy-2-äthoxy-diphenyläther**  $C_{14}H_8O_6Cl_6 = HO \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot C_6Cl_2(OH)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 1157). Zur Bildung aus 3.6-Dichlor-4-äthoxy-5-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxo-phenoxy]-benzochinon-(1.2) (JACKSON, KELLEY, B. 42, 1866) vgl. a. J., K., Am. 47, 217. — Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Wird durch Salpetersäure rot gefärbt. Gibt mit Natronlauge eine farblose Lösung. Schwer löslich in Ammoniak unter Graufärbung.

**Monacetat des 3.6.3'.4'.5'.6'-Hexachlor-4.5.2'-trioxy-2-methoxy-diphenyläthers**  $C_{15}H_6O_6Cl_6 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot C_6Cl_2(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$  oder  $HO \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot C_6Cl_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Platten (aus Benzol + Ligroin). F:  $186-188^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (JACKSON, KELLEY, Am. 47, 212).

**3.6.3'.4'.5'.6'-Hexachlor-2-methoxy-4.5.2'-triacetoxy-diphenyläther**  $C_{19}H_2O_8Cl_6 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot C_6Cl_2(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Nadeln (aus Methanol). F:  $128-129^\circ$ . Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin (JACKSON, KELLEY, Am. 47, 211).

**3.6.3'.4'.5'.6'-Hexachlor-2-äthoxy-4.5.2'-triacetoxy-diphenyläther**  $C_{20}H_{14}O_8Cl_6 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_4 \cdot O \cdot C_6Cl_2(O \cdot C_2H_5)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (S. 1157). Leicht löslich in Essigester, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, sehr wenig in Ligroin (JACKSON, KELLEY, Am. 47, 218).

**3.6-Dijod-1.4-dioxy-2.5-diphenoxy-benzol, 3.6-Dijod-2.5-diphenoxy-hydrochinon**  $C_{18}H_{10}O_4I_2 = (HO)_2C_6H_2(O \cdot C_6H_5)_2$ . B. Durch Reduktion von 3.6-Dijod-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Phenylhydrazin in heißem Eisessig (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1477). — Nadeln (aus Benzol oder Toluol). F: 260°. Schwer löslich in kaltem Chloroform, Aceton, Äther, Essigester, Eisessig, Nitrobenzol und Anilin, unlöslich in kaltem  $CCl_4$  und Benzol; löslich in Natronlauge.

**2.4-Dimethoxy-1.5-dimercapto-benzol**  $C_8H_{10}O_2S_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(SH)_2$ . B. Durch Reduktion von 1.3-Dimethoxy-benzol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* **35**, 1485). — Hellgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 89—92°.  $Kp_{20}$ : 189—190°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Chloroform, schwerer in Eisessig und Ligroin. — Einw. von Wasserstoffperoxyd in alkoh. Ammoniak: P. W.

**2.4-Dimethoxy-1.5-bis-methylmercapto-benzol**  $C_{10}H_{14}O_2S_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(S \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2.4-Dimethoxy-1.5-dimercapto-benzol und Dimethylsulfat in Kalilauge (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* **35**, 1488). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 83—86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin.

**2.4-Dimethoxy-1.5-bis-[2.4.6-trinitro-phenylmercapto]-benzol**  $C_{20}H_{10}O_4N_6S_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2[NO_2]_3(S \cdot C_6H_2(NO_2)_3)_2$ . B. Aus 2.4-Dimethoxy-1.5-dimercapto-benzol und Pikrylchlorid in Alkohol (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* **35**, 1488). — Gelbe Schuppen (aus Eisessig) mit 2 Mol Eisessig. F: 228—230°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin.

**2.4-Dimethoxy-1.5-bis-acetylmercapto-benzol**  $C_{12}H_{14}O_4S_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(S \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2.4-Dimethoxy-1.5-dimercapto-benzol und siedendem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Kaliumacetat (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* **35**, 1487). — Schuppen (aus Alkohol). F: 168—172°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, löslich in Essigester, Eisessig und Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin.

**2.4-Dimethoxy-1.5-bis-carboxymethylmercapto-benzol**  $C_{12}H_{14}O_6S_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus 2.4-Dimethoxy-1.5-dimercapto-benzol und Chloressigsäure in alkal. Lösung (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* **35**, 1487). — Nadeln (aus Wasser). F: 158—160°.

**1.5-Dimercapto-2.4-bis-methylmercapto-benzol**  $C_8H_{10}S_4 = (HS)_2C_6H_2(S \cdot CH_3)_2$ . B. Bei der Reduktion von 1.3-Bis-methylmercapto-benzol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (POLLAK, *M.* **35**, 1462). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 78—81°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in alkoh. Ammoniak entsteht die Verbindung  $(C_8H_8S_4)_x$  (gelblicher amorpher Niederschlag; sintert bei 65°, ist bei 220° geschmolzen; löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin).

**1.2.4.5-Tetrakis-methylmercapto-benzol**  $C_{10}H_{14}S_4 = C_6H_2(S \cdot CH_3)_4$ . B. Aus 1.5-Dimercapto-2.4-bis-methylmercapto-benzol und Dimethylsulfat in Kalilauge (POLLAK, *M.* **35**, 1463). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 123—127°. Leicht löslich in Essigester, Ligroin, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer in Äther.

**1.5-Bis-methylmercapto-2.4-bis-[2.4.6-trinitro-phenylmercapto]-benzol**  $C_{20}H_{10}O_4N_6S_4 = (CH_3 \cdot S)_2C_6H_2[NO_2]_3(S \cdot C_6H_2(NO_2)_3)_2$ . B. Aus 1.5-Dimercapto-2.4-bis-methylmercapto-benzol und Pikrylchlorid in alkoh. Lösung (POLLAK, *M.* **35**, 1464). — Hellgelbe Schuppen (aus Eisessig) mit 2 Mol Eisessig. Zersetzt sich bei 242—248°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

**1.5-Bis-methylmercapto-2.4-bis-acetylmercapto-benzol**  $C_{12}H_{14}O_2S_4 = (CH_3 \cdot S)_2C_6H_2(S \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von 1.5-Dimercapto-2.4-bis-methylmercapto-benzol mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat (POLLAK, *M.* **35**, 1463). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 153—156°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer in Äther und Ligroin.

**1.5-Bis-methylmercapto-2.4-bis-carboxymethylmercapto-benzol**  $C_{12}H_{14}O_6S_4 = (CH_3 \cdot S)_2C_6H_2(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus 1.5-Dimercapto-2.4-bis-methylmercapto-benzol und Chloressigsäure in alkal. Lösung (POLLAK, *M.* **35**, 1463). — Nadeln (aus Wasser). F: 189° bis 192°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwerer in Äther, Benzol und Chloroform.

**2. 3.4.5.<sup>11</sup>-Tetraoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[3.4.5-trioxy-phenyl]-carbinol**  $C_8H_{10}O_4 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

**<sup>11</sup>-Oxy-3.4.5-trimethoxy-1-äthyl-benzol, Methyl-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-carbinol**  $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd in Benzol und  $CH_3 \cdot MgI$  in Äther (MAUTNER, *J. pr.* [2] **92**, 195). — Farbloses Öl.  $Kp_{11}$ : 179° bis 180°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 3.4.5-Trimethoxy-acetophenon.

### 3. 3.4.5.1<sup>1</sup>-Tetraoxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[3.4.5-trioxy-phenyl]-carbinol $C_9H_{12}O_4 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

1<sup>1</sup>-Oxy-3.4.5-trimethoxy-1-propyl-benzol, Äthyl-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-carbinol  $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd in Benzol und  $C_2H_5 \cdot MgI$  in Äther (MAUTNER, *J. pr.* [2] 92, 197). — Farbloses Öl.  $Kp_{11}$ : 184—185°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 3.4.5-Trimethoxy-propiofenon.

### 4. Tetraoxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_4$ .

1. 2.3.4.5 (oder 2.3.4.6)-Tetraoxy-1-tert.-butyl-benzol  $C_{10}H_{14}O_4 = (CH_3)_3C \cdot C_6H(OH)_4$ . B. Durch Oxydation von p-tert.-Butyl-phenol mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 60° (HENDERSON, BOYD, *Soc.* 97, 1666). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Alkalien. — Gibt in wäBr. Lösung mit  $FeCl_3$  keine Färbung.

2. 2.3.5.6-Tetraoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2.3.5.6-Tetraoxy-p-cymol  $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6(OH)_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Thymol oder Carvacrol mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (HENDERSON, BOYD, *Soc.* 97, 1663). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. — Die alkal. Lösung färbt sich an der Luft braun. Gibt in wäBr. Lösung mit  $FeCl_3$  einen roten Niederschlag.

2.3.5.6-Tetraacetoxy-p-cymol  $C_{18}H_{22}O_8 = CH_3 \cdot C_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion von 3.6-Dioxy-thymochinon in Acetanhydrid mit Wasserstoff und Palladium (WAKEMAN, *Am. Soc.* 41, 1874). — Prismen. F: 180—182°.

### 5. Diäthyl-[3.4.5-trioxy-phenyl]-carbinol $C_{11}H_{16}O_4 = (HO)_3C_6H_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ .

Diäthyl-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-carbinol  $C_{14}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ . B. Durch Einw. von  $C_2H_5 \cdot MgBr$  auf 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäuremethylester in Äther (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* 36, 524). — Nadeln (aus Ligroin). F: 74° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich bei 147° unter Bildung von  $\gamma$ -[3.4.5-Trimethoxy-phenyl]- $\beta$ -amylen.

### 3. Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_4$ .

#### 2.3.5.6-Tetraoxy-4-hexyl-1-propenyl-benzol $C_{15}H_{22}O_4 = C_6H_{13} \cdot C_6(OH)_4 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ .

2.3.5.6-Tetraacetoxy-4-hexyl-1-propenyl-benzol  $C_{23}H_{30}O_8 = C_6H_{13} \cdot C_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_4 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ . B. Entsteht beim Erhitzen von Oxyperozon (Syst. No. 799) mit Zinkstaub, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* 395, 21). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 97—98°.

### 4. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4$ .

#### Tetraoxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_4$ .

##### 1. 1.2.4.6-Tetraoxy-naphthalin $C_{10}H_8O_4 = C_{10}H_4(OH)_4$ .

1.2.4.6-Tetraacetoxy-naphthalin  $C_{18}H_{16}O_8 = C_{10}H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$ . B. Entsteht beim Eintragen von 6-Oxy-naphthochinon-(1.2) in Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (DMBOTH, KERKOVUS, *A.* 399, 39). — Blättchen (aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid). F: 181—182°. — Beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Einleiten von Sauerstoff entsteht 2.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4).

##### 2. 1.2.4.7-Tetraoxy-naphthalin $C_{10}H_8O_4 = C_{10}H_4(OH)_4$ .

1.2.4.7-Tetraacetoxy-naphthalin  $C_{18}H_{16}O_8 = C_{10}H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$ . B. Entsteht beim Eintragen von 7-Oxy-naphthochinon-(1.2) in Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (DMBOTH, KERKOVUS, *A.* 399, 42). — Spieße (aus Ligroin). F: 140° bis 141°. — Beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Einleiten von Sauerstoff entsteht 2.7-Dioxy-naphthochinon-(1.4).

3. **1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin, Leukonaphthazarin**  $C_{10}H_6O_4 = C_{10}H_4(OH)_4$ , bezw. **5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4)**  $C_{10}H_6(:O)_2(OH)_2$  (S. 1162)<sup>1)</sup>. Im Hptw. als 1.2.5.8-Tetraoxy-naphthalin aufgeführt; zur Konstitution vgl. WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* 38, 387. — B. Bei der Reduktion von Naphthazarin mit  $SnCl_2$  und Salzsäure (ZINCKE, SCHMIDT, A. 286, 37) verwendet man besser wäßr. Salzsäure statt alkoh. Salzsäure (WH., E.). — Gelbe Platten oder Prismen (aus Salzsäure). F: 153—154°. Die gelben Lösungen färben sich an der Luft rot und liefern dann eine rote Form vom gleichen Schmelzpunkt; die rote Farbe bleibt beim Umkrystallisieren bestehen. Wärme und Oxydationsmittel beschleunigen die Umwandlung der gelben in die rote Form; in einer Stickstoff-Atmosphäre oder bei Zusatz von  $SnCl_2$  bleibt die Umwandlung aus. Beide Formen verhalten sich chemisch völlig gleich und reagieren auch mit der gleichen Geschwindigkeit. — Leukonaphthazarin gibt mit 4 Mol Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur  $\beta$ -Naphthazarin-dibromid vom Schmelzpunkt 180° (Syst. No. 800), bei 70° 2.3-Dibrom-5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4) (WH., E., *Am. Soc.* 39, 2466). Beim Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure entsteht ein Produkt von der Zusammensetzung eines Monomethyläthers (rotgelbe Nadeln aus Wasser; F: 115—140°) (WH., E., *Am. Soc.* 38, 392). Verhalten gegen Dimethylsulfat, Diazomethan und Hydroxylamin: WH., E., *Am. Soc.* 38, 390, 392. Liefert mit Semicarbazid das Monosemicarbazon, mit Phenylsemicarbazid das Monophenylsemicarbazon und das Bis-phenylsemicarbazon(?) des 5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinons-(1.4) (Syst. No. 800); verhält sich ebenso gegen andere Hydrazin-Derivate (WH., E., *Am. Soc.* 38, 390). — Anwendung zum Färben von Pelzen: Höchster Farbw., D. R. P. 285769; C. 1915 II, 291; *Frdl.* 12, 548.

Diacetat, **1.4-Dioxy-5.8-diacetoxy-naphthalin**  $C_{14}H_{12}O_6 = C_{10}H_4(OH)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Man reduziert 5.8-Diacetoxy-naphthochinon-(1.4) mit  $SnCl_2$  und siedender 2%iger Salzsäure (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* 39, 2465). — Tafeln (aus Essigester). Färbt sich bei 230° rot; F: 241—243°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Xylol.

**2.3-Dibrom-1.4.5.8-tetraoxy-naphthalin**  $C_{10}H_6O_4Br_2 = C_{10}H_4Br_2(OH)_4$ . Die desmotrope Formel eines 2.3-Dibrom-5.8-dioxy-2.3-dihydro-naphthochinons-(1.4)  $C_{10}H_4Br_2(:O)_2(OH)_2$  wird dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthazarin-dibromid (Syst. No. 800) zugeschrieben.

**2.3-Dibrom-1.4-dioxy-5.8-diacetoxy-naphthalin**  $C_{14}H_{10}O_6Br_2 = C_{10}H_4Br_2(OH)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Entsteht bei Reduktion von 2.3-Dibrom-5.8-diacetoxy-naphthochinon-(1.4) mit  $SnCl_2$  und 2%iger Salzsäure (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* 39, 2468). — Nadeln (aus Chloroform). F: 196—197°. Löslich in heißem Amylalkohol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Benzol und Ligroin.

## 5. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4$ .

### 1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_4$ .

1. **2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl, Diresorcin**  $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$  (S. 1163). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und  $AlCl_3$  Bis-[2.4-dioxy-anthracinon-(9.10)-yl-(1)] (SCHOLL, SEEB, B. 44, 1093).

2. **3.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenyl**  $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**3.4.3'.4'-Tetramethoxy-diphenyl**  $C_{16}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Jod-veratrol mit Kupferpulver auf 260° in einer  $CO_2$ -Atmosphäre (SEEB, KARL, M. 34, 647). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 130—132°. Leicht löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe, die bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen schnell in Smaragdgrün übergeht.

**6.6(?) -Dichlor-3.4.3'.4'-tetramethoxy-diphenyl**  $C_{16}H_{16}O_4Cl_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl(O \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von 5(?) -Chlor-4-jod-veratrol mit Kupferpulver auf 280° in einer  $CO_2$ -Atmosphäre (SEEB, KARL, M. 34, 646). — Nadeln (aus Methanol). F: 160° bis 161°. Sehr leicht löslich in Ligroin, Benzol, Eisessig, Aceton und Äther, etwas schwerer in Methanol. — Gibt mit heißer konzentrierter Schwefelsäure eine dunkelgrüne Lösung.

3. **3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl, Diresorcin**  $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$  (S. 1164). Der Schmelzpunkt 310° wird nur bei raschem Erhitzen (z. B. auf Woodscher Legierung) erhalten (R. MEYER, K. MEYER, B. 44, 2681). — Gibt mit rauchender Salpetersäure Oxalsäure und Hexanitrodiresorcin(?) (v. FRIEDRICH, B. 47, 2984, 3369; C. 1916 I,

<sup>1)</sup> Zur Konstitution des Naphthazarins vgl. DIMROTH, RUCK, A. 446, 123; PFEIFFER, B. 60, 111.



974). Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Diresorcin in  $CS_2$  oder Eisessig unter Kühlung entsteht Hexachlordiresorcin; wird ein kräftiger Chlorstrom in das nicht gekühlte Gemisch aus Diresorcin und Eisessig geleitet, so entsteht Bis-[2.4.4.6.6-pentachlor-3.5-dioxocyclohexen-(1)-yl-(1)] (v. FB.). Liefert mit Diazomethan in Äther den 3.5 (oder 3.3')-Dimethyläther; bei Einw. von Dimethylsulfat oder  $CH_3I$  und Kalilauge entsteht der Tetramethyläther (v. FB.). Bei der Kondensation mit Phthalsäureanhydrid in konz. Schwefelsäure bei 120°

entstehen 2 Phthaleine der Formel 
$$\begin{array}{c} (HO)_2C_6H_3 \\ (HO)_2C_6H_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C \cdot C_6H_4 \\ O \cdot CO \end{array}$$
 (Syst. No. 2568) und

$$\begin{array}{c} (HO)_2C_6H_3 \\ (HO)_2C_6H_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C \cdot C_6H_4 \\ O \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C_6H_3(OH) \\ C_6H_3(OH) \end{array}$$
 (Syst. No. 2843) (BENEDIKT, JULIUS, M. 5, 180; M., M.).

**Dimethyläther**  $C_{14}H_{14}O_4 = C_{12}H_6(OH)_2(O \cdot CH_3)_2$ . B. Entsteht beim Einleiten von Diazomethan in eine Suspension von Diresorcin in Äther (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 975). — Blättchen (aus Wasser) mit  $1\frac{1}{2} H_2O$ . Schmilzt wasserfrei bei 76°, wasserhaltig bei 67°.

**Tetramethyläther**  $C_{16}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Entsteht durch Einw. von Dimethylsulfat oder  $CH_3I$  und Kalilauge auf Diresorcin (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 975). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Eisessig und Benzol. — Liefert mit rauchender Salpetersäure x.x.x.x-Tetranitro-diresorcintetramethyläther.

**Tetraäthyläther**  $C_{20}H_{20}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$  (S. 1165). Liefert mit Brom in Eisessig Hexabromdiresorcintetraäthyläther (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 974).

**2.4.6.2'.4'.6' - Hexachlor - 3.5.3'.5' - tetraoxy - diphenyl, Hexachlordiresorcin**  $C_{12}H_2O_4Cl_6 = (HO)_2C_6Cl_3 \cdot C_6Cl_3(OH)_2$ . B. Entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Diresorcin in  $CS_2$  oder Eisessig unter Kühlung (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 975). — Krystalle (aus Alkohol). F: 283°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Aceton und Essigester, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol. — Liefert mit Diazomethan einen Dimethyläther, mit Dimethylsulfat den Tetramethyläther.

**Dimethyläther**  $C_{14}H_8O_4Cl_6 = C_{12}Cl_6(OH)_2(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 1 Mol Hexachlordiresorcin und 4 Mol Diazomethan in Äther (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 975). — Krystalle (aus Ligroin). F: 180°.

**Tetramethyläther**  $C_{16}H_{12}O_4Cl_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6Cl_3 \cdot C_6Cl_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Hexachlordiresorcin und Dimethylsulfat (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 975). — Nadeln (aus Eisessig). Sintert bei 185°; ist bei 220° geschmolzen. Löslich in Aceton, Benzol und Essigester, sehr wenig in Alkohol und Äther.

**Tetraacetat**  $C_{20}H_{12}O_8Cl_6 = (CH_3 \cdot CO)_2C_6Cl_3 \cdot C_6Cl_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 229°. Leicht löslich in Benzol (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 975).

**2.4.6.2'.4'.6' - Hexabrom - 3.5.3'.5' - tetraoxy - diphenyl, Hexabromdiresorcin**  $C_{12}H_2O_4Br_6 = (HO)_2C_6Br_3 \cdot C_6Br_3(OH)_2$  (S. 1165). Liefert mit Diazomethan einen Dimethyläther, mit Dimethylsulfat den Tetramethyläther (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 975).

**Dimethyläther**  $C_{14}H_8O_4Br_6 = C_{12}Br_6(OH)_2(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 1 Mol Hexabromdiresorcin und 4 Mol Diazomethan in Äther (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 975). — Krystalle (aus Äther). F: 194—196°. Leicht löslich in verd. Natronlauge.

**Tetramethyläther**  $C_{16}H_{12}O_4Br_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6Br_3 \cdot C_6Br_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Hexabromdiresorcin und Dimethylsulfat (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 975). — Nadeln (aus Eisessig). F: 211°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, Benzol und Aceton, sehr wenig löslich in Alkohol.

**Tetraäthyläther**  $C_{20}H_{20}O_4Br_6 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6Br_3 \cdot C_6Br_3(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Diresorcintetraäthyläther und überschüssigem Brom in Eisessig (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 975). — Nadeln (aus Benzol). F: 288°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

**x.x.x.x-Tetranitro-diresorcintetramethyläther**  $C_{16}H_{14}O_{10}N_4 = C_{12}H_2(NO_2)_4(O \cdot CH_3)_4$ . B. Aus Diresorcintetramethyläther bei Einw. von rauchender Salpetersäure (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 975). — Nadeln (aus Aceton). Wird bei etwa 220° dunkel und hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Löslich in Essigester, sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

**2.4.6.2'.4'.6' - Hexanitro - 3.5.3'.5' - tetraoxy - diphenyl, Hexanitrodiresorcin**  $C_{12}H_2O_{10}N_6 = (HO)_2C_6(NO_2)_3 \cdot C_6(NO_2)_3(OH)_2$  (S. 1165). B. Entsteht anscheinend bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf Diresorcin (v. FRIEDRICHS, C. 1916 I, 975). — Reines Hexanitrodiresorcin (aus Diresorcin-tetraacetat und rauchender Salpetersäure gewonnen) verpufft bei 245°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Macht aus Alkalicarbonaten  $CO_2$  frei unter Bildung orangefarbener Alkalisalze. —

Wird durch Zinn und heiße konzentrierte Salzsäure zu Hexaminodiresorcin reduziert. Bei Einw. von Diazomethan entsteht der Tetramethyläther. Läßt sich mit Dimethylsulfat nicht methylieren. — Die wäßr. Lösung gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine dunkelrote Färbung.

**Tetramethyläther**  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_6 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}_6(\text{NO}_2)_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Aus 1 Mol Hexaminodiresorcin und 4 Mol Diazomethan in Äther (v. FRIEDRICH, *C.* 1916 I, 975). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Verpufft bei schnellem Erhitzen. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

## 2. Tetraoxy-Verbindungen $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

1. **2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenylmethan, Methylen-di-resorcin**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ .

**2.4.2'.4'-Tetramethoxy-diphenylmethan**  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Man kocht Resorcindimethyläther mit Formaldehydlösung und alkoh. Schwefelsäure (PFEIFFER, GRIMMER, *B.* 50, 917). — Krystalle (aus  $\text{CS}_2$  + Ligroin). F: 149°. Leicht löslich in Eisessig,  $\text{CS}_2$  und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

2. **2.5.2'.5'-Tetraoxy-diphenylmethan, Methylen-di-hydrochinon**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  (*S.* 1166). Weißer amorpher Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 275° (GHOSH, WATSON, *Soc.* 111, 825).

3. **3.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenylmethan, Methylen-di-brenzcatechin**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ .

**3.4.3'.4'-Tetramethoxy-diphenylmethan**  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Man reduziert 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon mit Natrium und siedendem Alkohol (ROBINSON, *Soc.* 107, 273). — Blättchen (aus Petroläther). F: 70°.  $\text{Kp}_{24}$ : 257°. Gibt mit Schwefelsäure eine rote Lösung. — Beim Nitrieren mit konz. Salpetersäure in Eisessig entsteht 6.6'-Dinitro-3.4.3'.4'-tetramethoxy-diphenylmethan. Gibt mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-dihydro-anthracen.

**6.6'-Dinitro-3.4.3'.4'-tetramethoxy-diphenylmethan**  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Entsteht bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-dihydro-anthracen in heißem Eisessig oder auf 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-diphenylmethan in kaltem Eisessig (ROBINSON, *Soc.* 107, 274). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessigester). F: 183°. — Beim Kochen mit konz. Salpetersäure entsteht 2.6.2'.6'-Tetranitro-3.4.3'.4'-tetramethoxy-diphenylmethan.

**2.6.2'.6'-Tetranitro-3.4.3'.4'-tetramethoxy-diphenylmethan**  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_{12}\text{N}_4 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Aus 6.6'-Dinitro-3.4.3'.4'-tetramethoxy-diphenylmethan beim Kochen mit konz. Salpetersäure (ROBINSON, *Soc.* 107, 275). — Fast farblose Prismen (aus Eisessigester). F: 210°.

4. **2.4.4'.a-Tetraoxy-diphenylmethan**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ .

**2.4.a-Trioxy-4'-methoxy-diphenylmethan, 2.4-Dioxy-4'-methoxy-benzhydrol**  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Entsteht beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Resorcin und Natronlauge auf dem Wasserbad (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 973). — Gelbliche Substanz (aus Amylacetat + Petroläther). Schmilzt nicht beim Erhitzen. Löslich in Eisessig und Pyridin, unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkalien. — Beim Erhitzen mit p-Kresol und  $\text{ZnCl}_2$  auf 160° entsteht 6-Oxy-2-methyl-9-[4-methoxy-phenyl]-xanthen; analog verläuft die Kondensation mit Resorcin bezw.  $\beta$ -Naphthol. Bei der Kondensation mit p-Toluidin entsteht 6-Oxy-2-methyl-9-[4-methoxy-phenyl]-9.10-dihydro-acridin; analog verläuft die Kondensation mit  $\beta$ -Naphthylamin. — Dikaliumsalz.  $\text{K}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Rotbraune Nadeln (aus verd. Alkohol).

**4'-Methoxy-2.4-diacetoxy-benzhydrol**  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6 = (\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . B. Entsteht beim Kochen von 2.4-Dioxy-4'-methoxy-benzhydrol mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 973). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Essigsäure). Zersetzt sich bei 120°.

## 3. Tetraoxy-Verbindungen $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

1. **3.4.3'.4'-Tetraoxy-dibenzyl,  $\alpha,\beta$ -Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthan**  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ .

**2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.3'-bis-methylmercapto-dibenzyl**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_4\text{S}_4 = [\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2]_2$ . B. Entsteht aus 2.5.1'-Tribrom-4-oxy-3-methylmercapto-toluol in Äther bei Einw. von wasserfreiem Natriumacetat oder beim Schütteln mit einer wäßr. Natriumacetat-Lösung (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, *A.* 381, 42, 47). — Blättchen und

Nadeln (aus siedendem Eisessig). F: 202°. Sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in Tetrachloräthan. Löslich in Alkalien. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) und Eisessig entsteht 2.5.2'.5'-Tetrabrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-dibenzyl.

**2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.3'-bis-methylsulfoxyd-dibenzyl**  $C_{16}H_{14}O_4Br_4S_2 = CH_3 \cdot SO \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot SO \cdot CH_3$ . — Tetrabromid des 2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.3'-bis-methylmercapto-dibenzyls  $C_{16}H_{14}O_4Br_4S_2 = [CH_3 \cdot SBr_2 \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot CH_2]_2$ . B. Entsteht bei Einw. von Brom auf 2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.3'-bis-methylmercapto-dibenzyl in Tetrachloräthan (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, A. 381, 49). Dunkelorange Nadeln (aus bromhaltigem Tetrachloräthan). Zersetzt sich bei ca. 150° unter Entwicklung von Brom und HBr. Sehr wenig löslich in Äther und Chloroform. Beim Kochen mit Eisessig oder beim Behandeln mit  $NaHSO_3$  entsteht 2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.3'-bis-methylmercapto-dibenzyl. Beim Schütteln der Lösung in Chloroform mit Natronlauge entsteht die Verbindung  $C_{16}H_{10}O_4Br_4S_2$  (schwarzes Pulver; wird durch eine  $SnCl_2$ -Eisessig-Lösung langsam reduziert), die mit HBr in Chloroform die Verbindung  $C_{16}H_{12}O_4Br_6S_2$  (F: ca. 205°; Zers.) gibt.

**2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'-diacetoxy-3.3'-bis-methylmercapto-dibenzyl**  $C_{20}H_{18}O_6Br_4S_2 = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6HBr_2(S \cdot CH_3) \cdot CH_2]_2$ . Tafeln oder Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 219° (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, A. 381, 48). Löslich in Aceton.

**2.5.2'.5'.a.a'-Hexabrom-4.4'-dioxy-3.3'-bis-methylmercapto-dibenzyl**  $C_{16}H_{12}O_4Br_6S_2 = [CH_3 \cdot S \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot CHBr]_2$ . B. Aus 2.5.2'.5'-Tetrabrom-3.3'-bis-methylmercapto-stilbenchinon und HBr in Chloroform (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, A. 381, 47). — Nadeln (aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig). F: 205° (Zers.). Schwer löslich in Chloroform, löslich in Tetrachloräthan. — Bei Einw. von Methanol, Alkohol, wäbr. Aceton oder Essigsäure entsteht 2.5.2'.5'-Tetrabrom-3.3'-bis-methylmercapto-stilbenchinon.

2. **4.4'.a.a'-Tetraoxy-dibenzyl,  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -bis-[4-oxy-phenyl]-äthan**  $C_{14}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

Hochschmelzender 4.4'-Dimethyläther, Hydroanisoin  $C_{16}H_{18}O_4 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)]_2$  (S. 1169). B. Entsteht . . . durch elektrolytische Reduktion von Anisaldehyd (LAW, Soc. 89, 1515; 91, 760; TAFEL, SCHEPES, B. 44, 2151). — F: 168—169°.

4.  **$\alpha,\delta$ -Dioxy- $\alpha,\delta$ -bis-[4-oxy-phenyl]-butan**  $C_{16}H_{18}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**$\alpha,\delta$ -Dioxy- $\alpha,\delta$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-butan**  $C_{18}H_{22}O_4 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_2$ . B. Entsteht bei der Reduktion der höherschmelzenden Form des  $\alpha,\delta$ -Dioxy- $\alpha,\delta$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -butins mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (DUPONT, C. r. 158, 715). — Nadeln (aus  $CCl_4$ ). F: 115—116°. Wird durch konz. Schwefelsäure lebhaft rot gefärbt.

5.  **$\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha,\delta$ -bis-[3.4-dioxy-phenyl]-butan**  $C_{18}H_{22}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

a) **Optisch-aktives  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha,\delta$ -bis-[3.4-dioxy-phenyl]-butan**  $C_{18}H_{22}O_4 = [(HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2$ .

Linksdrehendes  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha,\delta$ -bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-butan, linksdrehender Dihydroguajacharzsäure-dimethyläther  $C_{22}H_{20}O_4 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2$ . B. Entsteht neben optisch-inaktivem Dihydroguajacharzsäure-dimethyläther bei der Reduktion von Guajacharzsäure-dimethyläther mit Natrium und siedendem Alkohol oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel-Pulver in Tetralin bei 180° unter 40—50 Atm. Druck (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, B. 51, 1608). — Prismen (aus Alkohol). F: 86° bis 87°.  $[\alpha]_D = -27^\circ$  (in Alkohol). Löslich in konz. Schwefelsäure.

Linksdrehendes  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha,\delta$ -bis-[6(p)-brom-3.4-dimethoxy-phenyl]-butan, linksdrehender Dibromdihydroguajacharzsäure-dimethyläther  $C_{24}H_{20}O_4Br_2 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2$ . B. Durch Einw. von Brom auf linksdrehenden Dihydroguajacharzsäure-dimethyläther in Eisessig (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, B. 51, 1610). — Krystalle (aus 80%iger Essigsäure). F: 121—122°.  $[\alpha]_D = -42,0^\circ$  (in Alkohol).

Linksdrehendes  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha,\delta$ -bis-[6(p)-nitro-3.4-dimethoxy-phenyl]-butan, linksdrehender Dinitrodihydroguajacharzsäure-dimethyläther  $C_{24}H_{20}O_8N_2 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2$ . B. Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf linksdrehenden Dihydroguajacharzsäure-dimethyläther in Eisessig (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, B. 51, 1611). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 122—123°.  $[\alpha]_D = -49,5^\circ$  (in Eisessig). Schwer löslich in Alkohol.

b) **Optisch-inaktives  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha,\delta$ -bis-[3,4-dioxy-phenyl]-butan, inaktive Nordihydroguajacharzsäure**  $C_{16}H_{22}O_4 = [(HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2$ . B. Man kocht Guajacharzsäure, ihren Dimethyläther oder Dihydroguajacharzsäure-dimethyläther mit konz. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, B. 51, 1608). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184—185°.

**Inaktives  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha,\delta$ -bis-[3,4-dimethoxy-phenyl]-butan, inaktiver Dihydroguajacharzsäure-dimethyläther**  $C_{22}H_{30}O_4 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2$ . B. Entsteht neben linksdrehendem Dihydroguajacharzsäure-dimethyläther durch Reduktion von Guajacharzsäure-dimethyläther mit Natrium und siedendem Alkohol oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel-Pulver in Tetralin bei 180° unter 40—50 Atm. Druck (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, B. 51, 1607). Entsteht neben anderen Produkten bei 3 Tage langer Einw. von HÜBLSCHER Jodlösung auf Guajacharzsäure-dimethyläther in Alkohol (SCHR., L., I., B. 51, 1609). Durch Einw. von  $KMnO_4$  auf Guajacharzsäure-dimethyläther in einer Aceton-Eisessig-Lösung (SCHR., L., I., B. 51, 1612). — Krystalle (aus Alkohol oder Ameisensäure). F: 100—101°. Löslich in Schwefelsäure.

**Inaktives  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha,\delta$ -bis-[6(p)-brom-3,4-dimethoxy-phenyl]-butan, inaktiver Dibromdihydroguajacharzsäure-dimethyläther**  $C_{22}H_{28}O_4Br_2 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2$ . B. Entsteht durch Einw. von Brom auf Dihydroguajacharzsäure-dimethyläther oder, neben Dehydroguajacharzsäure-dimethyläther (S. 581), bei der Einw. von Brom auf Guajacharzsäure-dimethyläther in Eisessig (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, B. 51, 1609, 1610). — Krystalle (aus Eisessig). F: 130,5—131,5°.

**Inaktives  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha,\delta$ -bis-[6(p)-nitro-3,4-dimethoxy-phenyl]-butan, inaktiver Dinitrodihydroguajacharzsäure-dimethyläther**  $C_{22}H_{28}O_6N_2 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2$ . B. Entsteht bei Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,4) auf Dihydroguajacharzsäure-dimethyläther oder Guajacharzsäure-dimethyläther in Eisessig (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, B. 51, 1610, 1611). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 150—151°.

## 6. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$ .

### 1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_4$ .

1. **3,4,3',4'-Tetraoxy-stilben,  $\alpha,\beta$ -Bis-[3,4-dioxy-phenyl]-äthylen**  $C_{14}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**3,4,3',4'-Tetramethoxy-stilben**  $C_{18}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$  (S. 1175). B. Entsteht in geringer Menge bei der pyrogenen Zersetzung von Bis-[3,4-dimethoxy-benzal]-hydrazin (PASCAL, NORMAND, Bl. [4] 11, 21). — F: 156°.

**2,5,2',5'-Tetrabrom-4,4'-dioxy-3,3'-bis-methylmercapto-stilben**  $C_{16}H_{12}O_2Br_4S_2 = CH_2 \cdot S \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot CH:CH \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot S \cdot CH_2$ . B. Man reduziert 2,5,2',5'-Tetrabrom-3,3'-bis-methylmercapto-stilbenchinon mit  $SnCl_4$  in einem Eisessig-Salzsäure-Gemisch (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, A. 381, 45). — Blättchen (aus heißem Methanol + Eisessig). F: 245°. Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Nitrobenzol und in Tetrachloräthan; löslich in Alkalien. — Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in heißem Eisessig erhält man 2,5,2',5'-Tetrabrom-3,3'-bis-methylmercapto-stilbenchinon und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 168° (gelbe Nadeln).

**Diacetat**  $C_{40}H_{30}O_8Br_4S_2 = CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_2(S \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6HBr_2(S \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmilzt oberhalb 280°. Fast unlöslich in Aceton, Alkohol und Eisessig (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, A. 381, 46).

2.  **$\alpha,\alpha$ -Bis-[2,4(?) -dioxy-phenyl]-äthylen**  $C_{14}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C:(CH_2) \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**$\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[2,4(p)-dioxy-phenyl]-äthylen**  $C_{14}H_{10}O_4Cl_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C:(CCl_2) \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Entsteht bei der Einw. von Chloral auf Resorcin in  $CS_2$  in Gegenwart von  $AlCl_3$  (FRANKFORTER, KRITCHEVSKY, Am. Soc. 36, 1521). — Hellbraunes Pulver.

**Tetraacetat**  $C_{28}H_{18}O_8Cl_2 = (CH_3 \cdot CO)_2C_6H_3 \cdot C:(CCl_2) \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Hellbraunes Pulver (FRANKFORTER, KRITCHEVSKY, Am. Soc. 36, 1521).

3. **2,3,6,7-Tetraoxy-9,10-dihydro-anthracen**  $C_{14}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{smallmatrix} C_6H_2(OH)_2$ .

**2,3,6,7-Tetramethoxy-9,10-dihydro-anthracen**  $C_{18}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{smallmatrix} C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Veratrylalkohol in Eisessig beim Erwärmen

mit wenig Schwefelsäure (ROBINSON, *Soc.* 107, 270). Entsteht in besserer Ausbeute aus Veratrol und Formaldehyd in 70%iger Schwefelsäure (R.). Durch Einw. von Formaldehyd und Schwefelsäure auf 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-diphenylmethan (R., *Soc.* 107, 274). — Nadeln (aus Benzol). F: 227°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, kaltem Benzol, Eisessig und Essigester. Löst sich in kalter Schwefelsäure mit roter, in heißer Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Beim Erhitzen mit PbO entsteht 2.3.6.7-Tetramethoxy-anthracen. Das beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entstehende Produkt gibt bei der Zinkstaub-Destillation 9.10-Dihydro-anthracen. Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) und Eisessig entsteht 6.6'-Dinitro-3.4.3'.4'-tetramethoxy-diphenylmethan. Beim Kochen mit 40%iger Salpetersäure erhält man 4.5-Dinitro-veratrol und 6-Nitro-veratrumssäure.

## 2. Tetraoxy-Verbindungen $C_{18}H_{20}O_4$ .

1.  *$\beta$ , $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ , $\delta$ -bis-[3.4-dioxy-phenyl]- $\alpha$ -butylen, Norguajacharsäure*  $C_{18}H_{20}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ . B. Aus Guajacharsäure durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (HERZIG, SCHIFF, *M.* 18, 720). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185°.

**Dimethyläther, Guajacharsäure**  $C_{30}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH: C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* 51, 1587, 1593; HERZIG, SCHIFF, *B.* 52, 260; vgl. indessen SCHROETER bei V. MEYER, P. JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie Bd. II, Teil 4 [Berlin-Leipzig 1924], S. 161 Anm. 6. — V. Im Guajacharz (HLASIWETZ, *A.* 112, 183; 119, 267). — *Darst.* 500 g Guajacharz werden mit 1 kg Sand und 1 l Äther 1 Stde. geschüttelt, dann wird dekantiert und der Rückstand zweimal mit je 500 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Äther-Auszüge werden nach einiger Zeit filtriert, dreimal mit je 800 cm<sup>3</sup> 5%iger Sodälösung, zweimal je 2 Minuten mit 200 cm<sup>3</sup> 5%iger Natronlauge, dann mit Wasser behandelt und darauf längere Zeit mit 500 cm<sup>3</sup> 5%iger Natronlauge geschüttelt. Das abgeschiedene guajacharsäure Natrium wird nach einigen Stunden abgesaugt, nacheinander mit 5%iger Natronlauge und mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 50–60 g. Das Natriumsalz wird in Wasser suspendiert, mit Äther überschichtet und mit verd. Schwefelsäure zersetzt (SCHR., L., I., *B.* 51, 1605). — Blättchen (aus Alkohol). F: 99–100,5°;  $[\alpha]_D^{20}$ : –94° (in Alkohol) (SCHR., L., I.). Löslich in weniger als 2 Tln. 90%igem Alkohol oder Äther bei 15° (HADELICH, *J. pr.* [1] 87, 331); leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol, CS<sub>2</sub> und Essigester (DOEBNER, LÜCKER, *Ar.* 234, 596); löslich in verd. Kalilauge, unlöslich in Sodälösung (D., L.), unlöslich in Ammoniak (HL., *A.* 112, 184). — Bei der trocknen Destillation entstehen Guajacol, Pyrogujacin (S. 483) (HL., *A.* 112, 182; 119, 276) und Tiglin-aldehyd (D., L., *Ar.* 234, 598; vgl. indessen HERZIG, SCHIFF, *M.* 18, 719). Einw. von Brom: HL., *A.* 119, 275. Beim Schmelzen mit KOH entsteht Protocatechusäure (HL., BARTH, *A.* 130, 346). Beim Erhitzen mit einem Salzsäure-Essigsäure-Gemisch im Rohr auf 140° entstehen Chlormethan, Brenzcatechin und Norguajacharsäure (HE., *M.* 3, 823; HE., SCH., *M.* 18, 720); beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) entsteht fast quantitativ Norguajacharsäure (HE., SCH.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe (HL., *A.* 112, 184; SCHR., L., I.). Die alkoh. Lösung wird durch FeCl<sub>3</sub> grasgrün gefärbt (HL., *A.* 112, 184; D., L., *Ar.* 234, 596). — Salze: HL., *A.* 119, 271–275.  $NaC_{30}H_{22}O_4 + H_2O$ . Blättchen (aus verd. Alkohol) (HL.). —  $Na_2C_{30}H_{20}O_4 + 2H_2O$ . Blättchen (aus alkoh. Natronlauge) (HL.). Geht beim Kochen mit verd. Alkohol in das saure Salz über. —  $KC_{30}H_{22}O_4 + H_2O$ . Krystalliner Niederschlag (aus verd. Alkohol) (HL.). —  $K_2C_{30}H_{20}O_4 + 2H_2O$ . Schuppen (HL.). Geht beim Kochen mit verd. Alkohol in das saure Salz über. —  $BaC_{30}H_{22}O_4$  (bei 160° getrocknet). Amorpher Niederschlag (HL.). — Bleisalz. Amorpher Niederschlag (HA., *J. pr.* [1] 87, 332).

**Guajacharsäuredimethyläther**  $C_{22}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH: C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Methylierung von Guajacharsäure mit Dimethylsulfat in alkoh. Kalilauge (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* 51, 1606). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94–95°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –92° (in Alkohol). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Bei Einw. von HÜBLscher Jodlösung entstehen 6.7-Dimethoxy-2.3-dimethyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin (Dehydroguajacharsäuredimethyläther) und inakt. Dihydroguajacharsäuredimethyläther (SCHR., L., I., *B.* 51, 1609). Liefert mit Brom in Eisessig inakt. Dibromdihydroguajacharsäuredimethyläther und geringere Mengen 6.7-Dimethoxy-2.3-dimethyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin (SCHR., L., I., *B.* 51, 1610). Bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> erhält man Veratrumssäure und inakt. Dihydroguajacharsäuredimethyläther (SCHR., L., I., *B.* 51, 1598, 1612). Durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel-Pulver in Tetralin bei 180° unter 40–50 Atm. Druck entstehen linksdrehender und inakt. Dihydroguajacharsäuredimethyläther (SCHR., L., I., *B.* 51, 1607).

**Guajacharzsäurediäthyläther**  $C_{24}H_{32}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Äthylierung von Guajacharzsäure (HERZIG, SCHIFF, *M.* 19, 104). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 100—102°. Ist im Vakuum unersetzt flüchtig. — Gibt mit Jodwasserstoff Norguajacharzensäure (S. 578).

**Diäcetylguajacharzensäure**  $C_{24}H_{28}O_8 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Acetylieren von Guajacharzsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, SCHIFF, *B.* 30, 379; *M.* 18, 716). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—110°.

**Tetraäcetyl-norguajacharzensäure**  $C_{26}H_{28}O_8 = (CH_3 \cdot CO_2)_2 C_6H_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Norguajacharzensäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, SCHIFF, *M.* 18, 721). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100—102°.

2. **1.2.9.10-Tetraoxy-9.10-diäthyl-9.10-dihydro-anthracen**  $C_{18}H_{20}O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C(OH)(C_2H_5) \\ C(OH)(C_2H_5) \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_3(OH)_2$ . *B.* Entsteht durch Erhitzen von 9.10-Dioxy-1.2-dimethoxy-9.10-diäthyl-9.10-dihydro-anthracen mit  $AlCl_3$  auf 140° (SIRKER, *Soc.* 107, 1245). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Mit roter Farbe löslich in Kalilauge.

**9.10-Dioxy-1.2-dimethoxy-9.10-diäthyl-9.10-dihydro-anthracen**  $C_{20}H_{24}O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C(OH)(C_2H_5) \\ C(OH)(C_2H_5) \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Man kocht Alizarindimethyläther mit  $C_2H_5 \cdot MgI$  in konzentrierter ätherischer Lösung (SIRKER, *Soc.* 107, 1244). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 149°.

## 7. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4$ .

### 1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_4$ .

1. **1.2.6.10-Tetraoxy-anthracen, 2.5.6-Trioxy-anthranol-(9)**  $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} C(OH) \\ CH \end{smallmatrix} \right\} C_6H_2(OH)_2$  (S. 1176).

S. 1176, Z. 17 v. o. streiche „1.2.6.9-oder“ und „1.2.6-oder“

2. **1.2.7.10-Tetraoxy-anthracen, 3.4.6-Trioxy-anthranol-(9)**  $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} C(OH) \\ CH \end{smallmatrix} \right\} C_6H_2(OH)_2$  (S. 1176).

S. 1176, Z. 22 v. o. streiche „1.2.7.9-oder“ und „1.2.7-oder“.

S. 1176, Z. 23 und 24 v. o. streiche „1.2.7-oder“.

3. **2.3.6.7-Tetraoxy-anthracen**  $C_{14}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_2 \left\{ \begin{smallmatrix} CH \\ CH \end{smallmatrix} \right\} C_6H_2(OH)_2$ .

**2.3.6.7-Tetramethoxy-anthracen**  $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} CH \\ CH \end{smallmatrix} \right\} C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . *B.*

Aus 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-dihydro-anthracen beim Destillieren mit  $PbO$  (ROBINSON, *Soc.* 107, 272). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173°. Gelbliche Prismen mit 1 Mol  $C_6H_5O_2$  (aus Essigester). F: ca. 141°. Der Essigester wird beim Schmelzen oder beim Kochen mit Wasser abgegeben. Fluoresciert in vielen Lösungen blau.

4. **1.3.5.6-Tetraoxy-phenanthren**  $C_{14}H_{10}O_4 = \begin{smallmatrix} HC \cdot C_6H_2(OH)_2 \\ HC \cdot C_6H_2(OH)_2 \end{smallmatrix}$ .

**1.3.5.6-Tetramethoxy-phenanthren**  $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_6(O \cdot CH_3)_4$ . *B.* Man diazotiert 3.4.6-Trimethoxy-8-amino-phenanthren in einem Essigsäure-Schwefelsäure-Gemisch, verkocht in Gegenwart von schwefliger Säure und methyliert mit Dimethylsulfat und Natronlauge (PSCHORR, *A.* 373, 68). Aus 3.4.6.8-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 240° (PSCH., KNÖFFLER, *A.* 382, 59). — Nadeln oder Blättchen (aus Methanol). F: 108—109°.  $Kp_{11}$ : 250—275°. — Pikrat  $C_{18}H_{18}O_4 + C_6H_5O \cdot N_3$ . Dunkelrote Nadeln. F: 147—148°.

### 2. Tetraoxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_4$ .

1. **4.5.7.9 (oder 4.5.7.10) - Tetraoxy-2-methyl-anthracen**  $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} C(OH) \\ CH \end{smallmatrix} \right\} C_6H_2(CH_3) \cdot OH$  ist desmotrop mit 4.5.7-Trioxy-9 (oder 10)-oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthracen (Syst. No. 803).

**7 - Methoxy - 4.5.9 (oder 4.5.10) - triacetoxy - 2 - methyl - anthracen, Triacetyl - emodinolmonomethyläther**  $C_{22}H_{20}O_7 =$   
 $(CH_3 \cdot CO_2)(CH_3 \cdot O)C_6H_2 \left| \begin{smallmatrix} (O \cdot CO \cdot CH_3) \\ CH \end{smallmatrix} \right| C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. *Hptw.*  
*Bd. VIII, S. 437 Anm. 1.* — B. Beim Acetylieren von Emodinolmonomethyläther (Syst. No. 803) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 50—100° (HESSE, A. 418, 368; vgl. u. H., A. 388, 101; PERKIN, HUMMEL, Soc. 65, 937). — Bläugelbe Prismen (aus Eisessig). F: 238°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig. Die Lösung in Eisessig oder Alkohol fluoresciert stark blau, besonders bei Zusatz von etwas Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Physciondiäacetat (Syst. No. 830).

**4.5.7.9 (oder 4.5.7.10) - Tetraacetoxy - 2 - methyl - anthracen, Tetraacetylemodinol**  $C_{23}H_{20}O_8 = C_{14}H_5(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$  (S. 1177). Ist identisch mit der im *Hptw.* als Tetraacetat des 9.x.x.x (oder 10.x.x.x) - Tetraoxy - 2 - methyl - anthracens beschriebenen Verbindung. — Zur Konstitution vgl. EDER, Ar. 253, 24. — B. Beim Acetylieren von Emodinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 90—100° (HESSE, A. 388, 81). — Bläugelbe Prismen (aus Eisessig). F: 197°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Essigester. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure bei 50° bis 60° Emodintriäacetat (Syst. No. 830); bei längerer Einw. von Chromsäure in einem Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemisch bei 60—70° entsteht Triacetylemodin säure (Syst. No. 1478).

**2. 2.3.4.6 (oder 2.3.4.7) - Tetraoxy - 9 - methyl - phenanthren**  $C_{15}H_{14}O_4 =$   
 $CH_3 \cdot C \cdot C_6H_3 \cdot OH$



**2.3.4.6 (oder 2.3.4.7) - Tetramethoxy - 9 - methyl - phenanthren**  $C_{15}H_{20}O_4 =$   
 $C_{14}H_5(CH_3)(O \cdot CH_3)_4$ . B. Aus der quaternären Ammoniumverbindung des Colchinal-methyläthers (Syst. No. 1871) beim Erhitzen auf 260° unter 15 mm Druck (WINDAUS, A. 439, 72). — Krystalle (aus Methanol). F: 111°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Äther, Eisessig und heißem Alkohol, schwer löslich in Petroläther. — Geht beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig und nachfolgenden Destillieren des Reaktionsproduktes mit Zinkstaub in 9-Methyl-phenanthren über.

### 3. Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_4$ .

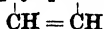
**1.  $\alpha,\delta$ -Dioxy- $\alpha,\delta$ -bis-[4-oxy-phenyl]- $\beta$ -butin**  $C_{16}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**$\alpha,\delta$ -Dioxy- $\alpha,\delta$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -butin**  $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ .

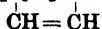
a) Höherschmelzende Form. B. Die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form entstehen nebeneinander bei der Umsetzung von Anisaldehyd mit Acetylen-dimagnesiumbromid (JOZITSCH, Z. 38, 657; DUPONT, C. r. 158, 715). — Prismen (aus Alkohol). F: 131° bis 132°. Schwer löslich in Essigester, fast unlöslich in Äther. — Wird durch  $CrO_3$  in Essigsäure zu Dianisoylacetylen oxydiert (D., C. r. 158, 1351). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol zu  $\alpha,\delta$ -Dioxy- $\alpha,\delta$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-butan vom Schmelzpunkt 115—116° reduziert. Wird durch konz. Schwefelsäure lebhaft rot gefärbt.

b) Niedrigerschmelzende Form. B. s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus Chloroform). F: 112—113° (D., C. r. 158, 715). Löslich in kaltem Essigester. — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol ein Gemisch, aus dem geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 138° isoliert wurden.

**2. 5.6 - Dioxy - 3 - [3.4 - dioxy - benzyl] - inden**  $C_{16}H_{14}O_4 =$   
 $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$



**3 - Chlor - 5.6 - dimethoxy - 3 - [3.4 - dimethoxy - benzyl] - inden**  $C_{20}H_{21}O_4Cl =$   
 $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CCl \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$

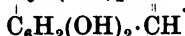
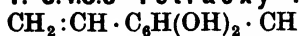
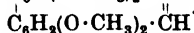
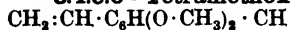


B. Aus 3-Oxy-5.6-dimethoxy-3-[3.4-dimethoxy-benzyl]-inden beim Kochen mit Acetylchlorid (PYMAN, Soc. 107, 187). — Nadeln (aus Eisessig). F: 218—220° (korr.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther; siedender Eisessig löst 4%.

**3. 3.4.5.6 - Tetraoxy - 1 - äthyl - phenanthren**  $C_{16}H_{14}O_4 =$   
 $C_2H_5 \cdot C_6H(OH)_2 \cdot CH$   
 $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH$

Bromsubstitutionsprodukte des 3.4.5.6-Tetramethoxy-1-äthyl-phenanthrens  $C_{30}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot C_{14}H_5(O \cdot CH_3)_4$ . Über Verbindungen, die vielleicht Pentabrom- und Hexabrom-Substitutionsprodukte des 3.4.5.6-Tetramethoxy-1-äthyl-phenanthrens darstellen, vgl. den Artikel 3.4.5.6-Tetramethoxy-1-vinyl-phenanthren, S. 581.

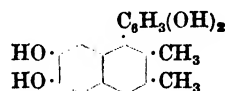


8. Tetraoxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-20}O_4$ .1. 3.4.5.6-Tetraoxy-1-vinyl-phenanthren  $C_{16}H_{12}O_4 =$ 3.4.5.6-Tetramethoxy-1-vinyl-phenanthren  $C_{20}H_{20}O_4 =$ 

B. Aus dem Jodmethylat oder der Dimethylsulfat-Verbindung des Dimethyl-corytuberin-methins (Syst. No. 1871) beim Erwärmen mit Natronlauge (GADAMER, *Ar.* 249, 665). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol. — Geht sehr leicht in ein bei 180—200° schmelzendes, in Äther unlösliches Polymeres über. Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in wäßr. Aceton 3.4.5.6-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1). Gibt bei der Zinkstaubdestillation x-Äthyl-phenanthren vom Schmelzpunkt 109—110°. Bei der Einw. von Brom in Chloroform entstand bei einem Versuch eine Verbindung  $C_{20}H_{17}O_4Br_5$  (Nadeln; F: 175—178°), bei einem anderen Versuche eine Verbindung  $C_{20}H_{16}O_4Br_5$  (F: 185°; Zers.), die beim Umkrystallisieren aus Eisessig in eine Verbindung  $C_{20}H_{17}O_4Br_5$ (?) vom gleichen Schmelz- und Zersetzungspunkt überging. — Farbenreaktionen: G.

2. 6.7-Dioxy-2.3-dimethyl-1-[3.4-dioxy-phenyl]-naphthalin  $C_{18}H_{16}O_4$ , s. nebenstehende Formel.6.7-Dimethoxy-2.3-dimethyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin, Dehydroguajacharzsäure-dimethyläther  $C_{22}H_{24}O_4 =$ 

$(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C_{10}H_5(CH_3)_2(O \cdot CH_3)_2$ . B. Bei der Einw. von HÜBLSCHER Jodlösung oder von Brom in Eisessig auf Guajacharzsäure-dimethyläther (S. 578), neben anderen Verbindungen (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* 51, 1597, 1609, 1610). — Krystalle (aus Eisessig). F: 178,5—179°.

9. Tetraoxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-22}O_4$ .1. Tetraoxy-Verbindungen  $C_{19}H_{16}O_4$ .1. 2.4.2'.4'-Tetraoxy-triphenylmethan  $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$ .

2.4.2'.4'-Tetramethoxy-triphenylmethan  $C_{23}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_2$ . B. Aus 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol durch Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (KAUFFMANN, KIESER, *B.* 45, 2335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Schwer löslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe.

2. 2.4.4'.4''-Tetraoxy-triphenylmethan  $C_{19}H_{16}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$ .

4.4'.4''-Trioxy-2-mercapto-triphenylmethan  $C_{19}H_{16}O_3S = HO \cdot C_6H_3(SH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$ . B. Durch Reduktion von 4.4'.4''-Dioxy-2 (oder 2')-mercapto-fuchson (Syst. No. 810) mit Zinkstaub und Essigsäure (v. DANAILA, CANDEA, *C.* 1916 II, 489). — F: 192—193°.

3. 3.4.3'.4'-Tetraoxy-triphenylmethan  $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(OH)_2]_2$ .

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-triphenylmethan (?)  $C_{21}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3]_2$ . B. Aus Guajacol und Benzaldehyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in Eisessig bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur (MANCHOT, *B.* 43, 950). — Schwach guajacolähnlich riechende Krystalle (aus Toluol). F: 148°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Toluol. Löslich in Natronlauge. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bei Luftabschluß orange und wird an der Luft rot. Die Krystalle werden beim Befeuchten mit konz. Natronlauge allmählich blau. Gibt mit  $FeCl_3$  in alkoh. Lösung einen blaugrünen Niederschlag.

4. 2.3.4.a-Tetraoxy-triphenylmethan, 2.3.4-Trioxo-triphenylcarbinol  $C_{19}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_3(OH)_3$ .

2.3.4-Trimethoxy-triphenylcarbinol  $C_{23}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . B. Aus 2.3.4-Trimethoxy-benzophenon und Phenylmagnesiumbromid (KAUFFMANN, KIESER, *B.* 46, 3800). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton. Löslich in Eisessig-Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., *B.* 46, 3790.

5. **2.4.6.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 2.4.6-Trioxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_5(OH)_2$ .

**2.4.6-Trimethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{22}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_3$ . B. Aus 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon und Phenylmagnesiumbromid (KAUFFMANN, KIESER, B. 46, 3800). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111°. Löslich in Eisessig-Schwefelsäure mit dunkelbraunroter Farbe; relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., B. 46, 3790.

6. **2.4.2'.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 2.4.2'-Trioxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_5(OH)_2$ .

**2.4.2'-Trimethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{22}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_3$ . B. Aus 2.4-Dimethoxy-benzophenon und 2-Methoxy-phenylmagnesiumbromid (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 773). — Körner (aus Alkohol). F: 119°. Sehr wenig löslich in Ligroin. Die Lösung in Eisessig ist gelb und wird beim Erwärmen rot; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot.

7. **2.4.4'.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 2.4.4'-Trioxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_5(OH)_2$ .

**2.4.4'-Dioxy-4'-methoxy-triphenylcarbinol**  $C_{20}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_5(OH)_2$ . B. Aus 4-Anisoyl-resorcin und Phenylmagnesiumbromid (BAEYER, A. 372, 90). — Prismen (aus Benzol oder Chloroform). F: 138—139° (Zers.).

8. **2.2'.2'.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 2.2'.2'-Trioxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$ .

**2.2'.2'-Trimethyläther, 2.2'.2'-Trimethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{22}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$  (S. 1179). Gibt mit Überchlorsäure ein violettes Perchlorat (HORMANN, KIRMREUTHER, THAL, B. 43, 186).

9. **3.4.5.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 3.4.5-Trioxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_5(OH)_2$ .

**3.4.5-Trimethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{22}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_3$ . B. Aus Trimethyläthergallussäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid (BOGERT, ISHAM, Am. Soc. 36, 520). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189° (korr.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe.

10. **4.4'.4'.α-Tetraoxy-triphenylmethan, 4.4'.4'-Trioxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$ .

**α-Oxy-4.4'.4'-trimethoxy-triphenylmethan, 4.4'.4'-Trimethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{22}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$  (S. 1180). Gibt beim Kochen mit Ameisensäure 4.4'.4'-Trimethoxy-triphenylmethan (KAUFFMANN, PANNWITZ, B. 45, 771). — Über Farbatoff-Eigenschaften vgl. NOELTING, KEMPF, Bl. [4] 17, 386.

**Perchlorat des α-Oxy-4.4'.4'-trimethoxy-triphenylmethans**  $C_{22}H_{21}O_5Cl = [(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C]ClO_4$  (S. 1180). B. (Durch Einw. von Überchlorsäure ... (GOMBBERG, CONE, A. 370, 194, 196); HOFMANN, KIRMREUTHER, THAL, B. 43, 185). — Zinnoberröte Nadeln. Pleochroitisch (orange und rot). Löslich in Tetrachloräthan mit orangeroter Farbe. Elektrische Leitfähigkeit in Tetrachloräthan-Lösung: H., K., TH., B. 43, 187.

2. **α,β-Dioxy-α-phenyl-α,β-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, α-Phenyl-α,α'-bis-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol**  $C_{20}H_{18}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \cdot OH$ .

**α,β-Dioxy-α-phenyl-α,β-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan, α-Phenyl-α,α'-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol**  $C_{21}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 4.4'-Dimethoxy-benzoin und Phenylmagnesiumbromid (ОБЕЖНОВ, Bl. [4] 26, 117). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Phenyl-bis-[4-methoxy-phenyl]-acetaldehyd.

### 3. Tetraoxy-Verbindungen $C_{21}H_{20}O_4$ .

1. **α,β-Dioxy-γ-phenyl-α,β-bis-[4-oxy-phenyl]-propan, γ-Phenyl-α,β-bis-[4-oxy-phenyl]-propylenglykol**  $C_{21}H_{20}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \cdot OH$ .

**α,β-Dioxy-γ-phenyl-α,β-bis-[4-methoxy-phenyl]-propan, γ-Phenyl-α,β-bis-[4-methoxy-phenyl]-propylenglykol**  $C_{22}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ .

$C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4,4'-Dimethoxy-benzoin und Benzylmagnesiumchlorid (ORECHOW, *Bl.* [4] 25, 176). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Essigsäure. Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-propionaldehyd.

2.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ , $\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -[3,4,5-trioxy-phenyl]-propan, [3,4,5-Trioxy-phenyl]-dibenzyl-carbinol  $C_{21}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot C_6H_3(OH)_3$ .

$\beta$ -Oxy- $\alpha$ , $\gamma$ -diphenyl- $\beta$ -[3,4,5-trimethoxy-phenyl]-propan, [3,4,5-Trimethoxy-phenyl]-dibenzyl-carbinol  $C_{24}H_{26}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$ . *B.* Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Trimethyläthergallussäure-methylester (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* 36, 528). — Prismen (aus Methanol). F: 116—117° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser. — Wird durch Erhitzen bis 350° nicht zersetzt. Liefert bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther 3,4,5-Trimethoxy- $\alpha$ -benzyl-stilben.

## 10. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_4$ .

1. 3,4,3',4'-Tetraoxy-tetraphenylmethan  $C_{25}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C[C_6H_3(OH)_2]_2$ .

4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxy-tetraphenylmethan  $C_{24}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C[C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3]_2$ . *B.* In geringer Menge bei längerem Erwärmen eines Gemisches von Diphenyldichlormethan und Guajacol auf 60—65° (GOMBERG, VAN STONE, *Am. Soc.* 38, 1594). — F: 208°. Löslich in Benzol.

2. Tetraoxy-Verbindungen  $C_{26}H_{22}O_4$ .

1.  $\alpha$ , $\beta$ -Dioxy- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyl- $\alpha$ , $\beta$ -bis-[4-oxy-phenyl]-äthan,  $\alpha$ , $\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha$ , $\alpha'$ -bis-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol  $C_{26}H_{22}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

$\alpha$ , $\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha$ , $\alpha'$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol  $C_{28}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Neben 4-Methoxy-benzhydrol bei der Reduktion von 4-Methoxy-benzophenon mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (BÖESEKEN, COHEN, *C.* 1915 I, 1375; *C., R.* 38, 121). — F: 158—160°. 100 cm<sup>3</sup> 80%iger Alkohol lösen bei 25° 0,06 g (*C., R.* 38, 126). — Geschwindigkeit der Zersetzung in alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylat-Lösung bei 25°: *B., C., C.* 1915 I, 1376; *C., R.* 38, 125, 128.

2. 5,6-Dioxy-2-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-triphenylcarbinol  $C_{26}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ .

5,6-Dimethoxy-2-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-triphenylcarbinol  $C_{28}H_{26}O_4 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Opianssäure und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Anisol (SIMONIS, REMMERT, *B.* 48, 209). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 215°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Liefert mit konz. Salzsäure in Eisessig 6,7-Dimethoxy-1,1,3-triphenyl-phthalan. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine braune Färbung. Beim Behandeln der Lösung in Chloroform mit konz. Schwefelsäure entsteht 1,2-Dimethoxy-9,10-diphenyl-anthracen.

3.  $\alpha$ , $\alpha$ , $\delta$ , $\delta$ -Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-butan  $C_{28}H_{26}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$ .

$\alpha$ , $\alpha$ , $\delta$ , $\delta$ -Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan  $C_{32}H_{34}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ , $\alpha$ , $\delta$ , $\delta$ -Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]- $\beta$ -butin durch Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (BRAND, MATSUI, *B.* 48, 2950). — Schwach bläulich fluoreszierende Nadeln (aus Alkohol). F: 116°.

## 11. Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-32}O_4$ .

Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthylen  $C_{26}H_{20}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2C:C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ .

Tetramethyläther, Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen  $C_{30}H_{28}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C:C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 1184). *B.* Aus 4,4'-Dimethoxy-diphenyldichlormethan durch Einw. von Zink oder Quecksilber auf die äther. Lösung (STAUDINGER, CLAR, CZAKO, *B.* 44, 1645).

12. Tetraoxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-34}O_4$ .Tetraoxy-Verbindungen  $C_{28}H_{22}O_4$ .

1. *a.a.δ.δ-Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-β-butin*  $C_{28}H_{22}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C : C \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$ .

*a.a.δ.δ-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-β-butin*  $C_{32}H_{30}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C : C \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. BRAND, *B.* 54, 2017. — *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor-*a.a.*-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthan in heißer alkoh. Salzsäure an Bleikathoden (B., MATSUI, *B.* 46, 2949). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. — Lagert sich beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung in *a.a.δ.δ*-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha,\gamma$ -butadien (s. u.) um. Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig 4,4'-Dimethoxy-benzophenon und geringe Mengen 4,4'-Dimethoxy-diphenylelessigsäure, bei der Oxydation mit  $Ca(MnO_4)_2$  in Pyridin 4,4'-Dimethoxy-benzophenon und geringe Mengen einer bei 179° schmelzenden Säure.

2. *a.a.δ.δ-Tetrakis-[4-oxy-phenyl]- $\alpha,\gamma$ -butadien*  $C_{28}H_{22}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2C : CH \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ .

*a.a.δ.δ-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha,\gamma$ -butadien*  $C_{32}H_{30}O_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C : CH \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus *a.a.δ.δ*-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-β-butin durch Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung (BRAND, MATSUI, *B.* 46, 2951). — Fluoreszierende grünliche Nadeln (aus Methyläthylketon). F: 149°. Schwer löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig 4,4'-Dimethoxy-benzophenon.

## E. Pentaoxy-Verbindungen.

1. Pentaoxy-Verbindungen  $C_nH_{2n}O_5$ .

*Cyclohexanpentole-(1.2.3.4.5)*  $C_6H_{12}O_5 = H_2C \begin{matrix} \text{CH(OH) \cdot CH(OH)} \\ \text{CH(OH) \cdot CH(OH)} \end{matrix} \text{CH \cdot OH.}$

a) *Rechtsdrehendes Cyclohexanpentol-(1.2.3.4.5), Quercit*  $C_6H_{12}O_5 = H_2C \begin{matrix} \text{CH(OH) \cdot CH(OH)} \\ \text{CH(OH) \cdot CH(OH)} \end{matrix} \text{CH \cdot OH}$  (*S.* 1186). WäBr. Lösungen von Quercit entwickeln im extremen Ultraviolett (Wellenlänge  $< 0,20 \mu$ ) Wasserstoff und CO (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* 155, 1156). Reaktion mit Jod und Kalilauge: NEUBERG, *Bio. Z.* 43, 500. Über Versuche zur Darstellung von Quercitpentaphosphat vgl. CONTARDI, *R. A. L.* [5] 19 I, 826; CARRÉ, *Bl.* [4] 9, 198. — Quercit wird durch bestimmte Varietäten von *Pseudomonas aromatica* in Pyrogallol übergeführt (BEIJERINCK, *C.* 1911 I, 1232).

b) *Derivate von Cyclohexanpentolen-(1.2.3.4.5)*  $C_6H_{12}O_5 = H_2C \begin{matrix} \text{CH(OH) \cdot CH(OH)} \\ \text{CH(OH) \cdot CH(OH)} \end{matrix} \text{CH \cdot OH}$ , deren sterische Zugehörigkeit fraglich ist.

**6-Chlor-cyclohexanpentole-(1.2.3.4.5)**  $C_6H_{11}O_5Cl = C_6H_6Cl(OH)_5$ .

a) *Inosit-monochlorhydrin*. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Inosithexacetat mit HCl in Eisessig auf 150—160° (H. MÜLLER, *Soc.* 101, 2397). — Nadeln mit  $2H_2O$  (aus verd. Alkohol). F: 180—185° (wasserfrei). Gibt das Kristallwasser bei 110° ab.

b) *Scyllit-monochlorhydrin*. *B.* Beim Erhitzen von Scyllit mit HCl in Eisessig auf 160° (H. MÜLLER, *Soc.* 101, 2408). — Krystalle mit  $2H_2O$  (aus 60%igem Alkohol). F: ca. 200° (Zers.). Wird bei 100° wasserfrei. Leicht löslich in heißem Wasser und verd. Alkohol, unlöslich in Alkohol, Benzol und Aceton.

**Triacetat eines 6-Chlor-cyclohexanpentols-(1.2.3.4.5), Inosit-monochlorhydrin-triacetat**  $C_{12}H_{17}O_8Cl = C_6H_6Cl(OH)_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Inosithexacetat mit HCl in Eisessig auf 150—160° (H. MÜLLER, *Soc.* 101, 2397). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145°.

**Pentaacetate von 6-Chlor-cyclohexanpentolen-(1.2.3.4.5)**  $C_{16}H_{21}O_{10}Cl = C_6H_6Cl(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$ .

a) *Inosit-monochlorhydrin-pentaacetat* vom Schmelzpunkt 250°. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Inosithexacetat mit HCl in Eisessig auf 150—160°

(H. MÜLLER, *Soc.* 101, 2395). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Inosit mit Acetylchlorid auf 140° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1560). — Monokline Krystalle (aus Alkohol) (M.). F: 246—247° (M.), 250° (G., N.). D<sub>4</sub><sup>20</sup> der festen Substanz: 1,37 (M.). Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Chloroform (M.; G., N.), Äther (G., N.), Aceton, Alkohol und Eisessig (M.).

b) Inosit-monochlorhydrin-pentaacetat vom Schmelzpunkt 109—110°. B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Inosithexaacetat mit HCl in Eisessig auf 150—160° (H. MÜLLER, *Soc.* 101, 2396). — Triklone Prismen (aus 80%igem Alkohol). F: 109—110°. D<sub>4</sub><sup>20</sup> der festen Substanz: 1,35.

c) Inosit-monochlorhydrin-pentaacetat vom Schmelzpunkt 118°. B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Inosithexaacetat mit HCl in Eisessig auf 150—160° (H. MÜLLER, *Soc.* 101, 2397). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 118°.

**6 - Brom - cyclohexanpentol - (1.2.3.4.5), Inosit-monobromhydrin** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Br = BrHC<CH(OH)·CH(OH)>CH·OH (S. 1188). B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Inosithexaacetat (H. MÜLLER, *Soc.* 101, 2398; vgl. *Soc.* 91, 1782) oder von Scyllithexaacetat (M., *Soc.* 101, 2407) mit HBr in Eisessig auf 150°. — Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser) oder wasserfreie Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 170—175°; wird bei 180° schwarz. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

**Pentaacetat eines 6 - Brom - cyclohexanpentols - (1.2.3.4.5), Inosit - monobromhydrinpentaacetat** C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>10</sub>Br = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br(O·CO·CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> (S. 1188). B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Inosit mit Acetylbromid auf 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1557). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Scyllithexaacetat mit HBr in Eisessig auf 140—150° (H. MÜLLER, *Soc.* 101, 2406). — F: 240° (M.; G., N.).

## 2. Pentaoxy-Verbindungen C<sub>n</sub>H<sub>2n-14</sub>O<sub>5</sub>.

### 1. Pentaoxy-Verbindungen C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>.

1. **2.4.2'.4'.α-Pentaoxy-diphenylmethan, 2.4.2'.4'-Tetraoxy-benzhydrol** C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> = [(HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH·OH. B. Aus Resorcin und Ameisensäure in Gegenwart von Salzsäure (CROSS, BEVAN, *Soc.* 99, 1455). — Krystalle (aus Wasser). Löslich in Alkalien mit roter Farbe.

**Pentaacetat** C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> = [(CH<sub>3</sub>·CO·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH·O·CO·CH<sub>3</sub>. Krystalle (aus Alkohol) (C., B., *Soc.* 99, 1455).

2. **2.6.2'.6'.α-Pentaoxy-diphenylmethan, 2.6.2'.6'-Tetraoxy-benzhydrol** C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> = [(HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH·OH.

**2.6.2'.6'-Tetramethoxy-benzhydrol** C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> = [(CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH·OH. B. Aus 2.6-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid und Ameisensäureäthylester in Äther + Anisol auf dem Wasserbad (BAEYER, A. 372, 129). — Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 179°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Äther. Gibt mit Salzsäure oder mit Eisessig-Schwefelsäure rote Lösungen.

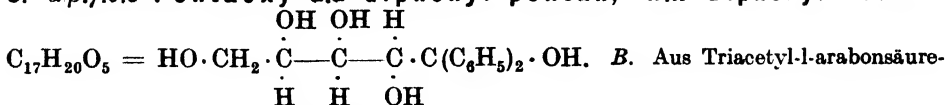
### 2. Pentaoxy-Verbindungen C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>.

1. **Methyl-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol** C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> = [(HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>C(OH)·CH<sub>3</sub>.

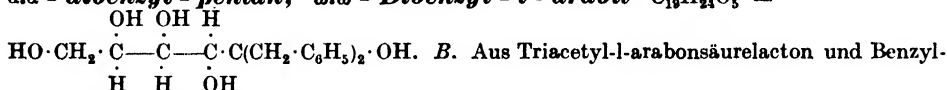
**Methyl-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol** C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> = [(CH<sub>3</sub>·O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>C(OH)·CH<sub>3</sub>. B. Aus 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon und CH<sub>3</sub>·MgI (VANZETTI, R. A. L. [5] 24 II, 468). — F: 95—96°.

2. **Pentaoxy-ditolyl von ungewisser Konstitution** C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> (?). B. Durch Reduktion der Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (s. bei Orcin, S. 437) mit SO<sub>2</sub> (HENRICH, SCHMIDT, ROSSTEUTSCHER, B. 48, 487). — Fast farblose Nadeln (aus SO<sub>2</sub>-haltigem Wasser). F: 254° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Ligroin und Äther. — Reduziert FEHLINGSche Lösung. Wird durch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in verd. Schwefelsäure, sowie in alkal. Lösung durch Luft oder Wasserstoffperoxyd wieder zu der Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> oxydiert.

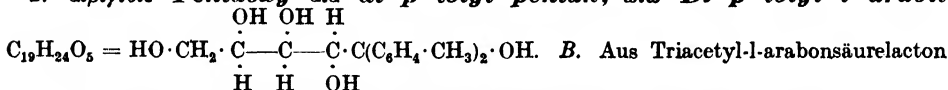
**Pentaacetat** C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub> = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(O·CO·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(O·CO·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> (?). Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 155° (H., SCH., R., B. 48, 488). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin.

3.  $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$ -Pentaoxy- $\alpha\alpha$ -diphenyl-pentan,  $\omega\omega$ -Diphenyl-l-arabit

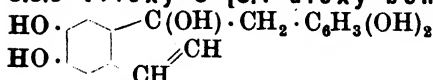
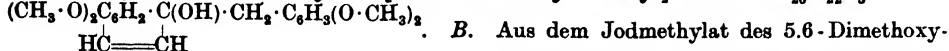
lacton und Phenylmagnesiumbromid (PAAL, KINSCHER, *B.* **44**, 3549). — Nadeln (aus Wasser). F: 171°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +85,6° (in Wasser;  $p = 0,4$ ). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton Benzophenon und Mesoweinsäure (?). Geht beim Kochen mit sehr verd. Säuren in 3,4-Dioxy-5-oxymethyl-2,2-diphenyl-tetrahydrofuran über.

4. Pentaoxy-Verbindungen  $C_{19}H_{24}O_5$ .1.  $\beta\gamma\delta\epsilon\zeta$ -Pentaoxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzyl-hexan,  $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$ -Pentaoxy- $\alpha\alpha$ -dibenzyl-pentan,  $\omega\omega$ -Dibenzyl-l-arabit  $C_{19}H_{24}O_5 =$ 

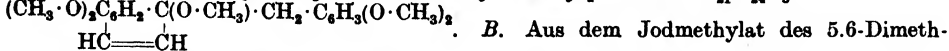
magnesiumchlorid (PAAL, KINSCHER, *B.* **44**, 3554). — Nadeln (aus Wasser). F: 156—157°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +31,5° (in Wasser;  $p = 0,27$ ).

2.  $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon$ -Pentaoxy- $\alpha\alpha$ -di-*p*-tolyl-pentan,  $\omega\omega$ -Di-*p*-tolyl-l-arabit

und *p*-Tolylmagnesiumbromid (PAAL, KINSCHER, *B.* **44**, 3553). — Schwach aromatisch riechende Prismen (aus Wasser). F: 186—187°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +71,62° (in absol. Alkohol;  $p = 0,55$ ). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Chloroform, schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in Aceton und siedendem Alkohol.

3. Pentaoxy-Verbindung  $C_nH_{2n-18}O_5$ .3.5.6-Trioxo-3-[3,4-dioxy-benzyl]-inden  $C_{16}H_{14}O_5 =$ 3-Oxy-5,6-dimethoxy-3-[3,4-dimethoxy-benzyl]-inden  $C_{20}H_{22}O_5 =$ 

3-dimethylamino-3-[3,4-dimethoxy-benzyl]-indens beim Kochen mit Wasser (PYMAN, *Soc.* **107**, 187). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol, Benzol und Essigester. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid 3-Chlor-5,6-dimethoxy-3-[3,4-dimethoxy-benzyl]-inden.

3.5.6-Trimethoxy-3-[3,4-dimethoxy-benzyl]-inden  $C_{21}H_{24}O_5 =$ 

oxy-3-dimethylamino-3-[3,4-dimethoxy-benzyl]-indens beim Kochen mit Methanol (PYMAN, *Soc.* **107**, 185). — Nadeln (aus Methanol). F: 130—131° (korr.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther und Petroläther, leicht in anderen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit 4 Tln.  $\text{KMnO}_4$  in verd. Aceton bei 10° hauptsächlich eine zweibasische Säure  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_9$  (s. u.); bei Anwendung von 2 Tln.  $\text{KMnO}_4$  erhält man je nach den nicht genau reproduzierbaren Reaktionsbedingungen die Säure  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_9$ , eine Verbindung  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_7$ , eine Verbindung  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_7$  oder eine einbasische Säure  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_8$  (s. S. 587).

Zweibasische Säure  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_9$ . *B. s. o.* — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol), Tafeln (aus Methanol). F: 206—207° (korr.); entwickelt bei stärkerem Erhitzen Gas, erstarrt wieder und schmilzt bei ca. 270° zum zweiten Male (P., *Soc.* **107**, 186). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig und heißem Benzol.

Verbindung  $C_{21}H_{22}O_7$ . B. s. S. 586. — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 170—172° (korr.) (P., Soc. 107, 186).

Verbindung  $C_{21}H_{24}O_7$ . B. s. S. 586. — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 141—142° (korr.) (P., Soc. 107, 186).

Einbasische Säure  $C_{21}H_{24}O_8$ . B. s. S. 586. — Prismen (aus Eisessig). F: 220—222° (korr.) (P., Soc. 107, 186).

#### 4. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_5$ .

##### Pentaoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_5$ .

1. **2.4.2'.4'.a-Pentaoxy-triphenylmethan, 2.4.2'.4'-Tetraoxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_5(OH)_2]_2$ .

a-Oxy-2.4.2'.4'-tetramethoxy-triphenylmethan, **2.4.2'.4'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{23}H_{24}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_5(O \cdot CH_3)_2]_2$ . B. Aus 2.4-Dimethoxy-benzophenon und 2.4-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid (KAUFFMANN, KIESER, B. 45, 2335). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 134,5°. Sehr wenig löslich in Ligroin, leichter in Alkohol, sehr leicht in Benzol. — Wird durch Mineralsäuren und durch Essigsäure dunkel blaurot gefärbt (K., K., B. 45, 784, 2335; 46, 3790). Relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., B. 46, 3790. — Färbt in verdünnt-schwefelsaurer Lösung Wolle schwach rot an.

2. **2.5.2'.5'.a-Pentaoxy-triphenylmethan, 2.5.2'.5'-Tetraoxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_5(OH)_2]_2$ .

a-Oxy-2.5.2'.5'-tetramethoxy-triphenylmethan, **2.5.2'.5'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{23}H_{24}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_5(O \cdot CH_3)_2]_2$  (S. 1192). B. Durch Umsetzung von Hydrochinondimethyläther mit Benzotrichlorid bei Gegenwart von  $AlCl_3$  in  $CS_2$  und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BAEYER, A. 372, 136). — Prismen oder Tafeln (aus Äther + Chloroform). F: 125° (B.). (Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe ...); vgl. dazu KAUFFMANN, KIESER, B. 46, 3790. Relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure, K., K. — Gibt beim Erwärmen mit einer Lösung von  $AlCl_3$  in  $SbCl_3$  in geringer Menge das Chlorid des 2.7.9-Trioxo-9-phenyl-xanthen (Syst. No. 2426) (B.).

### F. Hexaoxy-Verbindungen.

#### 1. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_6$ .

1. Cyclohexanhexole  $C_6H_{12}O_6 = HO \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(OH) \cdot CH(OH) \\ \diagdown CH(OH) \cdot CH(OH) \end{matrix} CH \cdot OH$ .

a) **Rechtsdrehender Inosit, d-Inosit**  $C_6H_{12}O_6 = C_6H_8(OH)_6$ .

Monomethyläther, Pinit  $C_7H_{14}O_6 = C_6H_8(OH)_5 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 1193). Reinigung von rohem Pinit aus Wurzeln von *Pinus Lambertiana* Dougl.: GRIFFIN, NELSON, Am. Soc. 37, 1568. — Prismen (aus Methanol). F: 186°. Sublimiert oberhalb 200°.  $[\alpha]_D^{25} = +65,3^\circ$  (in Wasser; c = 0,7). — Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Pinit: G., N., Am. Soc. 37, 1571. Pinit gibt mit Acetyl bromid bei kurzem Erwärmen Pinitpentaacetat (s. u.), bei längerer Einw. bei gewöhnlicher Temperatur Dibromcyclohexantetrol (S. 568) und die beiden Dibromcyclohexantetroltetraacetate (S. 569).

Methyläther-pentaacetat, Pentaacetat des Pinit  $C_{17}H_{34}O_{11} = C_6H_8(O \cdot CO \cdot CH_3)_5 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von Pinit mit 5 Tln. Acetyl bromid (GRIFFIN, NELSON, Am. Soc. 37, 1569). — Prismen (aus 80%igem Alkohol). F: 98°.  $[\alpha]_D^{25} = -9,67^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

b) **Links-drehender Inosit, l-Inosit**  $C_6H_{12}O_6 = C_6H_8(OH)_6$  (S. 1193). B. Zur Bildung durch Kochen von Quebrachit mit Jodwasserstoffsäure vgl. BOURQUELOT, FICHTENHOLZ, C. r. 155, 616; J. Pharm. Chim. [7] 6, 348.

Monomethyläther, Quebrachit  $C_7H_{14}O_6 = C_6H_8(OH)_5 \cdot O \cdot CH_3$  (S. 1193). V. In den Blättern von *Grevillea robusta* A. Cunn. (BOURQUELOT, FICHTENHOLZ, C. r. 155, 615; J. Pharm.



*Chim.* [7] **6**, 346) und von *Hakea laurina* R. Br. (B., HÉRISSEY, *C. r.* **168**, 414; *J. Pharm. Chim.* [7] **19**, 253). — F: 190° (MAQUENNEScher Block).  $[a]_D^{20}$ : —80,6°.

c) **Inaktiver nicht spaltbarer Inosit**  $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$  (S. 1194). V. In der Frucht von *Cicer arietinum* L. (ZLATAROW, *C.* **1918** I, 1154). In den Blättern der Edelkastanie (CURTIUS, FRANZEN, *C.* **1918** II, 195). In den Blüten von *Anthemis nobilis* (Kamille) (POWER, BROWNING, *Soc.* **105**, 1838). Vgl. a. Vorkommen von Phosphorsäureestern des Inosits, S. 590. In menschlichem Gehirn (MOMOSE, *Biochem. J.* **10**, 120). Zum Vorkommen im tierischen Organismus vgl. noch ROSENBERGER, *H.* **64**, 341; STARKENSTEIN, *Bio. Z.* **30**, 67. — B. Bei der Reduktion von Hexaoxybenzol mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in Wasser bei 50—55° (WIELAND, WISHART, *B.* **47**, 2084). Aus Phytin oder Phytinsäure (S. 590) beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Wasser auf 155° (VORBRÖDT, *C.* **1911** I, 897; JEGOROW, *Bio. Z.* **42**, 439). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Phytase (aus Weizenkleie) auf Phytin oder Phytinsäure (ANDERSON, *J. biol. Chem.* **20**, 475). Bei der Hydrolyse von Tethelin (Syst. No. 4870) (ROBERTSON, *J. biol. Chem.* **24**, 419). — *Darst.* Man trägt das bei der Herstellung von Maisprodukten abfallende Einweichwasser in siedendes Barytwasser ein, setzt den Niederschlag von phytinsäurem Barium mit einem Überschuß an Schwefelsäure um, engt die so erhaltene Lösung stark ein und erhitzt sie zuletzt unter Druck auf 150° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1555).

Krystallographisches über wasserhaltigen Inosit: BARKER, *C.* **1914** I, 1942. F: 218—219° (WIELAND, WISHART, *B.* **47**, 2084), 225° (G., N., *Am. Soc.* **37**, 1556). Adsorption von Inosit an Kohle: ABDERHALDEN, FODOR, *C.* **1918** II, 739. — Wäßr. Lösungen von Inosit entwickeln im extremen Ultraviolett (Wellenlänge < 200 m  $\mu$ ) Wasserstoff und CO (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **155**, 1156). Reaktion mit Jod und Kalilauge: NEUBERG, *Bio. Z.* **43**, 500. Inosit gibt mit HCl in Eisessig bei 160° Acetate des Isoinosits und des Pseudoinosits (H. MÜLLER, *Soc.* **101**, 2399). Inosit gibt beim Erhitzen mit Phosphorsäure im Vakuum auf 140—160° Inosit-tetraphosphorsäure (ANDERSON, *J. biol. Chem.* **11**, 477, 484; vgl. a. CONTARDI, *R. A. L.* [5] **19** I, 24; *G.* **42** I, 412; CARRÉ, *C. r.* **155**, 1521; *Bl.* [4] **9**, 198; **13**, 69; JEGOROW, *Bio. Z.* **61**, 46; POSTERNAK, *C. r.* **169**, 138), beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure und  $P_2O_5$  auf 120—130° Inosit-hexaphosphorsäure (P., *C. r.* **169**, 138; *Helv.* **4**, 158) und geringe Mengen Inosittetraphosphorsäure (P., *Helv.* **4**, 164). Beim Erhitzen von Inosit mit 3 Mol Pyrophosphorsäure auf 200—220° erhält man Inosidipyrophosphorsäure, beim Erhitzen mit 6 Mol Pyrophosphorsäure Diinosittripyrophosphorsäure (A., *J. biol. Chem.* **12**, 107). Einw. von  $POCl_3$  auf Inosit: NEUBERG, KRETSCHMER, *Bio. Z.* **36**, 9. Kondensation mit Arsensäure: HOFFMANN-LA ROCHE, D. R. P. 279254; *C.* **1914** II, 1134; *Frdl.* **12**, 845. Inosit wird durch Diazomethan, durch Methyljodid in Gegenwart von KOH in Alkohol oder von  $Ag_2O$  in Methanol, durch methylalkoholische Salzsäure oder durch Dimethylsulfat in Gegenwart von Chinolin oder Pyridin nicht verändert; durch Umsetzung mit Dimethylsulfat und 25%iger Natronlauge und Acetylierung des Reaktionsproduktes erhält man das Monomethyläther-pentaacetat, ein Dimethyläther-triacetat (Hauptprodukt) und ein Dimethyläther-tetraacetat, durch Umsetzung mit Diäthylsulfat und 25%iger Natronlauge und nachfolgende Acetylierung erhält man das Monoäthyläther-pentaacetat, das Diäthyläther-tetraacetat und große Mengen eines sirupösen Produktes (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1566). Inosit gibt mit Acetylchlorid bei 140° Inosit-monochlorhydrin-pentaacetat vom Schmelzpunkt 250° (S. 584), das Triacetat und die beiden Tetraacetate des Inositdichlorhydrins (S. 568), mit Acetylbromid bei schwachem Erwärmen Inosit-hexaacetat, bei 120° Inosit-monobromhydrin-pentaacetat (S. 585), Inositdibromhydrin, das Diacetat, das Triacetat und die beiden Tetraacetate des Inositdibromhydrins (S. 568, 569) sowie das Triacetat eines Tribromcyclohexantriols (S. 534) (G., N., *Am. Soc.* **37**, 1556, 1560). Gibt in Gegenwart von Chinolin mit Benzoylchlorid das Hexabenzoat, das Pentabenzoat und geringe Mengen eines Tetrabenzoats, mit m-Nitro-benzoylchlorid das Hexakis-m-nitrobenzoat und geringe Mengen des Pentakis-m-nitrobenzoats, mit p-Methoxybenzoylchlorid das Hexakis-p-methoxybenzoat und das Pentakis-p-methoxybenzoat, mit Cinnamoylchlorid das Hexacinnamat und zwei isomere Pentacinnamate (G., N., *Am. Soc.* **37**, 1562). Durch Umsetzung von Inosit mit Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Chinolin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure wurden zwei bei 212° und 200° schmelzende Verbindungen erhalten, die als isomere Inosit-hexaacetate aufgefaßt werden (G., N., *Am. Soc.* **37**, 1564). — Über Bildung von d-Milchsäure aus Inosit durch Einw. roter Blutkörperchen vgl. GRIESBACH, OPPENHEIMER, *Bio. Z.* **55**, 329. Verhalten von Inosit im Organismus: ANDERSON, *J. biol. Chem.* **25**, 391; A., BOSWORTH, *J. biol. Chem.* **25**, 399; DUBIN, *J. biol. Chem.* **28**, 429; GREENWALD, WEISS, *J. biol. Chem.* **31**, 1.

Inosit wird durch basisches Bleiacetat nur in ammoniakalischer Lösung oder bei Gegenwart von Kupferacetat oder Cadmiumnitrat quantitativ gefällt; die Fällung von Inosit wird durch Zucker verhindert. Um die Wirkung des Zuckers aufzuheben, muß man die Flüssigkeit vergären oder auf einen Gehalt von weniger als 0,5% Zucker verdünnen (MELLÈRE, FLEURY, *C.* **1910** I, 1941). Modifikationen der Farbenreaktion von SCHERER (A. **81**, 375): SALKOWSKI, *H.* **69**, 478. Nachweis im Harn und in vergorenen Flüssigkeiten: M., F.

**Inaktiver Inosit-monomethyläther**  $C_7H_{14}O_6 = C_6H_6(OH)_5 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Durch Verseifung von Inosit-monomethyläther-pentaacetat (s. u.) mit Barytwasser (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1567). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). *F.*: 204°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

**Inosit-diäthyläther**  $C_{10}H_{20}O_6 = C_6H_6(OH)_4(O \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Verseifung von Inosit-diäthyläther-tetraacetat (s. u.) mit  $Ba(OH)_2$  in Alkohol (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1568). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 212°. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

**Inosit-triacetat**  $C_{12}H_{18}O_9 = C_6H_6(OH)_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Inosit-hexaacetat mit absol. Alkohol auf 180° (H. MÜLLER, *Soc.* 101, 2409). — Amorph. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Äther.

**Inosit - dimethyläther - triacetat**  $C_{14}H_{22}O_9 = C_6H_6(OH)(O \cdot CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . *B.* Neben anderen Verbindungen durch Umsetzung von Inosit mit Dimethylsulfat und 25%iger Natronlauge und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1567). — Sirup.  $Kp_{2,5}$ : 212—213°. Löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt bei der Verseifung mit  $Ba(OH)_2$  ein sirupöses Produkt.

**Inosit-dimethyläther-tetraacetat von Griffin, Nelson**  $C_{16}H_{24}O_{10} = C_6H_6(O \cdot CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$ . *B.* Neben anderen Verbindungen durch Umsetzung von Inosit mit Dimethylsulfat und 25%iger Natronlauge und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1567). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 223°. Sublimiert oberhalb 300°. Löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Gibt bei der Verseifung mit  $Ba(OH)_2$  in Alkohol einen in Wasser löslichen Sirup.

**Inosit-diäthyläther-tetraacetat**  $C_{18}H_{28}O_{10} = C_6H_6(O \cdot C_2H_5)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$ . *B.* Neben Inosit-monoäthyläther-pentaacetat durch Umsetzung von Inosit mit Diäthylsulfat und 25%iger Natronlauge und Acetylierung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1568). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 212°. Sublimiert oberhalb 300°. Löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Gibt bei der Verseifung mit  $Ba(OH)_2$  in Alkohol Inosit-diäthyläther.

**Inosit-monomethyläther-pentaacetat**  $C_{17}H_{24}O_{11} = C_6H_6(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$ . *B.* Neben anderen Verbindungen durch Umsetzung von Inosit mit Dimethylsulfat und 25%iger Natronlauge und Acetylierung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1567). — Nadeln (aus Äther). Nimmt an der Luft  $1\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O auf und wird im Vakuum über konz. Schwefelsäure wieder wasserfrei. *F.*: 141° (wasserfrei), 96° (wasserhaltig). Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform. — Gibt bei der Verseifung mit Barytwasser Inositmonomethyläther.

**Inosit-monoäthyläther-pentaacetat**  $C_{18}H_{26}O_{11} = C_6H_6(O \cdot C_2H_5)(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$ . *B.* Neben Inosit-diäthyläther-tetraacetat durch Umsetzung von Inosit mit Diäthylsulfat und 25%iger Natronlauge und Acetylierung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1568). — Nadeln (aus Äther). *F.*: 128°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol.

**Inosit-hexaacetat**  $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$  (*S.* 1196). *B.* Durch kurzes Erwärmen von Inosit mit 6 Tln. Acetyl bromid (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1556). — Prismen (aus Toluol). *F.*: 216° (G., N., *Am. Soc.* 37, 1565), 210—211° (WIELAND, WISHART, *B.* 47, 2085).  $Kp_{2,5}$ : 234° (G., N.). — Wird durch Wasser bei 130° nicht angegriffen, bei 160° vollständig in Inosit und Essigsäure gespalten (H. MÜLLER, *Soc.* 101, 2410). Gibt beim Erhitzen mit HCl in Eisessig auf 150—160° Isoinosit und Pseudoinosit bezw. deren Acetate, Inosit-monochlorhydrin, Inosit-monochlorhydrin-triacetat und drei Inosit-monochlorhydrin-pentaacetate (M., *Soc.* 101, 2394), beim Erhitzen mit HI in Eisessig auf 100° Isoinosit und Pseudoinosit bezw. deren Acetate, neben Phenol, Jodphenol und amorphen Produkten (M., *Soc.* 101, 2391). Reaktion mit Phosphorsäure: CONTARDI, *G.* 42 I, 416; vgl. CARRÉ, *C. r.* 155, 1521; *Bl.* [4] 13, 69; mit Arsensäure: HOFFMANN-LA ROCHE, D. R. P. 279254; *C.* 1914 II, 1134; *Frdl.* 12, 845. Gibt mit flüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur Inosit (G., N., *Am. Soc.* 37, 1566). Liefert beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 180° Inosit-triacetat (M., *Soc.* 101, 2409).

Inosit-hexaacetate, die von der oben beschriebenen Verbindung verschieden sind, erhielten GRIFFIN, NELSON (*Am. Soc.* 37, 1564) durch Umsetzung von Inosit mit Chlorameisensäureester in Gegenwart von Chinolin und Acetylierung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure. — Die höherschmelzende Form bildet Prismen (aus Alkohol). *F.*: 212°. Löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer in Äther und Methanol, unlöslich in Wasser. Die niedrigerschmelzende Form bildet mikroskopische Prismen (aus Alkohol). *F.*: 200°. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich

in Wasser und Ligroin; in Alkohol leichter löslich als die höherschmelzende Form. Ein gelegentlich beobachteter Übergang der niedrigerschmelzenden Form in die höherschmelzende ließ sich nicht reproduzieren. — Beide Formen liefen bei der Verseifung mit methylalkoholischer Natronlauge Inosit.

**Inositmonophosphorsäure**  $C_6H_{13}O_9P = C_6H_8(OH)_5 \cdot O \cdot PO(OH)_2$ . B. Aus Phytin durch Einw. eines in der Weizenkleie enthaltenen Enzyms (ANDERSON, *J. biol. Chem.* 20, 480, 495; vgl. *J. biol. Chem.* 18, 441). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 201—202° (Zers.), bei langsamem Erhitzen bei 190—191° (Zers.). Opt.-inakt. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion. Die wäbr. Lösung schmeckt scharf und etwas adstringierend. — Gibt beim Erhitzen mit 3%iger Schwefelsäure auf 120—125° oder mit 10%igem Ammoniak auf 150° Inosit und Phosphorsäure. — Wird aus wäbr. Lösung durch Bleiacetat gefällt.

**Inosit-triphosphorsäure**  $C_6H_{15}O_{15}P_3 = C_6H_8(OH)_3[O \cdot PO(OH)_2]_3$ .

a) Präparat von Anderson. B. Durch Einw. eines in der Weizenkleie enthaltenen Enzyms auf Phytin (ANDERSON, *J. biol. Chem.* 20, 463, 478, 495). — Klebrige, hygroskopische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 150—160° Inosit und Phosphorsäure. — Unterscheidung von Phytinsäure: A., *J. biol. Chem.* 20, 471. —  $Ba_3H_8(C_6H_9O_{15}P_3)_2$ . Amorph. Reagiert sauer. —  $Ba_3C_6H_9O_{15}P_3$ . Amorph. — Strychninsalz. Nicht einheitlich. Nadeln und Tafeln (aus Wasser). Erweicht bei 200°, ohne bei weiterem Erhitzen zu schmelzen.

b) Präparat von Rather. V. Wurde aus einem Baumwollsamenehl isoliert (RATHER, *Am. Soc.* 39, 778, 789). — Sirup. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Inosit und Phosphorsäure. — Strychninsalz  $3C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_6H_{15}O_{15}P_3$ . Nadeln und Platten (aus Wasser). F: 203—204° (unkorr.).

**Inosit-tetraphosphorsäure**  $C_6H_{16}O_{16}P_4 = C_6H_8(OH)_2[O \cdot PO(OH)_2]_4$ . B. Durch Erhitzen von Inosit mit Phosphorsäure auf 140—160° (ANDERSON, *J. biol. Chem.* 11, 477, 484). Neben Inosit-hexaphosphorsäure beim Erhitzen von Inosit mit wasserfreier Phosphorsäure und  $P_2O_5$  auf 120—130° (POSTERNAK, *Helv.* 4, 164). — Bernstein-gelber Sirup. Erstarrt beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure zu einer harten hygroskopischen Masse. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser (A.). —  $Cu_4C_6H_9O_{16}P_4 + 2H_2O$  (bei 130° getrocknet) (P.). —  $Ca_3C_6H_{10}O_{16}P_4$  (bei 130° getrocknet) (P.). —  $Ba_2C_6H_{12}O_{16}P_4 + 4H_2O$ . Amorph (A.).

**Inosit-pentaphosphorsäure (?)**  $C_6H_{17}O_{17}P_5 = C_6H_8(OH)[O \cdot PO(OH)_2]_5$  (?). Als Inosit-pentaphosphorsäure faßt RATHER (*Am. Soc.* 39, 780; 40, 523) die aus Weizenkleie, Hafer, Mais, Reiskleie, Reispolitur und Baumwollsamenehl (R., *Am. Soc.* 35, 890; 39, 780; 40, 526) isolierte Inositphosphorsäure auf (vgl. indessen ANDERSON, *J. biol. Chem.* 18, 426; 43, 469; 44, 431). — Amorph. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Einschlußrohr Inosit (R., *Am. Soc.* 39, 784). —  $Ag_5C_6H_9O_{17}P_5$ . Amorph (R., *Am. Soc.* 39, 785). — Strychninsalz  $4C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_6H_{17}O_{17}P_5$ . Mikroskopische Nadeln und Tafeln. F: 220—222° (unkorr.) (R., *Am. Soc.* 39, 781).

**Inosit-hexaphosphorsäure, Phytinsäure**  $C_6H_{18}O_{18}P_6 = C_6H_8[O \cdot PO(OH)_2]_6$  (S. 1197). Zur Konstitution vgl. POSTERNAK, *C. r.* 169, 139; *Helv.* 4, 150. — V. Phytinsäure bzw. phytinsäure Salze wurden isoliert aus Mais (ANDERSON, *J. biol. Chem.* 17, 165; WINTERSTEIN, WÜNSCHE, *H.* 95, 322), Hafer (A., *J. biol. Chem.* 17, 151), Weizenkleie (A., *J. biol. Chem.* 12, 447; 20, 493; CLARKE, *Soc.* 107, 360), Gerstenspelzen (GEYS, *C.* 1910 II, 981), Mohnsamen (P., *Helv.* 4, 156), Baumwollsamen (A., *J. biol. Chem.* 13, 314; 17, 141) und Kartoffelsaft (P., *Helv.* 4, 155). — B. Beim Erhitzen von Inosit mit wasserfreier Phosphorsäure und  $P_2O_5$  auf 120—130° (P., *C. r.* 169, 138; *Helv.* 4, 158). — Darst. Darstellung von phytinsäuren Salzen aus pflanzlichen Materialien (Weizenkleie, Olsaaten, Leguminosen, Kartoffelsaft): A., *J. biol. Chem.* 20, 496; BOUTWELL, *Am. Soc.* 39, 493; P., *Helv.* 4, 155.

Phytinsäure und Phytin zersetzen sich beim Aufbewahren oder beim Erhitzen auf 100° (STARKENSTEIN, *Bio. Z.* 30, 59; ANDERSON, *J. biol. Chem.* 17, 178, 184, 189). Auch beim Trocknen von Phytinsäure über  $P_2O_5$  tritt erhebliche Zersetzung ein (BOUTWELL, *Am. Soc.* 39, 494). Verhalten von Phytinen verschiedener Herkunft gegen Molybdänsäure: JEGOROW, *Bio. Z.* 42, 432. Phytin wird durch Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen mit Wasser auf 155° in Inosit und Phosphorsäure gespalten (VORBRÖDT, *C.* 1911 I, 897; J., *Bio. Z.* 42, 439); über Abspaltung von Phosphorsäure durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und bei 35—40° vgl. J., *Bio. Z.* 42, 438; 61, 50; H. 82, 232. Abspaltung von Phosphorsäure durch verd. Mineralsäuren bei verschiedenen Temperaturen: PLIMMER, *Biochem. J.* 7, 75; HEUBNER, *Bio. Z.* 64, 409; ADLER, *Bio. Z.* 75, 322. Phytin wird durch ein in Weizenkleie enthaltenes Enzym in Phosphorsäure, Inosit, Inosit-monophosphorsäure, nicht isolierte Inosit-diphosphorsäure und Inosit-triphosphorsäure gespalten (AND., *J. biol. Chem.* 20, 475); über Phosphorsäure-Abspaltung durch Enzyme aus Weizenkleie, Malz und Ricinusamen vgl. ferner PL., *Biochem. J.* 7, 53; AD., *Bio. Z.* 70, 29; 75, 319; BOUTWELL, *Am. Soc.* 39, 499; vgl. a.

JEGOROW, *Bio. Z.* **42**, 438. Spaltung von Phytin durch Schimmelpilze: DOX, GOLDEN, *J. biol. Chem.* **10**, 183; J., *H.* **63**, 231. In geringem Maß wird Phytin durch Einw. einiger tierischer Organe gespalten (MC COLLUM, HART, *J. biol. Chem.* **4**, 498; PL., *Biochem. J.* **7**, 53). Verhalten von Phytin im Organismus: STARKENSTEIN, *Bio. Z.* **30**, 79; *Ar. Pth.* **77**, 48; VENTURI, MASSELLA, *C.* **1913** II, 1935. — Phytinsäure läßt sich in salzsaurer Lösung auch bei Gegenwart von Phosphorsäure mit  $\text{FeCl}_3$  gegen Ammoniumrhodanid titrieren; 1 mg Fe entspricht ca. 1,19 mg Phytinsäure-Phosphor (HEUBNER, STADLER, *Bio. Z.* **64**, 422).

Salze der Phytinsäure.  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 38\text{H}_2\text{O}$ . Scheidet sich aus wäbr. Lösungen bei 20° aus. Monokline Krystalle (POSTERNAK, *C. r.* **169**, 139, 338; *Helv.* **4**, 157, 162). F: 58–59°. Verliert bei 120° 35  $\text{H}_2\text{O}$ . Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser mit alkal. Reaktion, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 47\text{H}_2\text{O}$ . [Scheidet sich aus wäbr. Lösung bei 2–3° aus. Prismen (P., *C. r.* **168**, 1218; **169**, 337; *Helv.* **4**, 157). F: 46°. Verwittet an der Luft. Gibt bei 120° 44  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Löslich in Wasser, mit alkal. Reaktion, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Cu}_6\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (ANDERSON, *J. biol. Chem.* **12**, 106). Schwer löslich in verd. Säuren. —  $\text{Ag}_6\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei 105° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet). Amorph (A., *J. biol. Chem.* **12**, 107). —  $\text{Ag}_6\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei 105° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet). Amorph. Sehr leicht löslich in verd. Salpetersäure (A., *J. biol. Chem.* **12**, 106). —  $\text{Mg}_6\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 27\text{H}_2\text{O}$ . Anscheinend krystallinisches Pulver (A., *J. biol. Chem.* **12**, 104). Gibt bei 105° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum 24  $\text{H}_2\text{O}$  ab. —  $(\text{NH}_4)_6\text{Mg}_6\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei 130° getrocknet). Amorph (A., *J. biol. Chem.* **11**, 481). —  $\text{Ca}_6\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 15\text{H}_2\text{O}$ . Anscheinend krystallinisches Pulver (A., *J. biol. Chem.* **12**, 104). Gibt im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei 105° 12  $\text{H}_2\text{O}$  ab. —  $\text{Ca}_6\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei 105° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet). Amorph (A., *J. biol. Chem.* **12**, 103). Schwer löslich in Wasser. —  $\text{Na}_8\text{Ca}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + \text{aq}$ . Enthält lufttrocken je nach der Temperatur 36 oder 26  $\text{H}_2\text{O}$ , über konz. Schwefelsäure getrocknet 11  $\text{H}_2\text{O}$ , nach monatelangem Trocknen im Exsiccator 6  $\text{H}_2\text{O}$ , von denen es 2 Mol bei 100–105°, 1 Mol bei 110–120° abgibt; das bei 120° getrocknete Salz enthält 3  $\text{H}_2\text{O}$  (P., *C. r.* **168**, 1218; *Helv.* **4**, 155, 161). Mikroskopische Nadeln. —  $\text{Cu}_4\text{Ca}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Hellblau, amorph (A., *J. biol. Chem.* **11**, 481). Sehr wenig löslich in Wasser. Löslich in 2,5%igem Ammoniak mit tiefblauer Farbe. —  $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{Ca}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei 105° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet). Amorph. Schwer löslich in Wasser (A., *J. biol. Chem.* **12**, 103). —  $\text{Ba}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6$  (bei 105° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet). Mikroskopische Nadeln (A., *J. biol. Chem.* **17**, 146). —  $\text{Ba}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (A., *J. biol. Chem.* **11**, 478). Gibt bei 120° 5  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $\text{Ba}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_{24}\text{P}_6)_2 + 14\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch (A., *J. biol. Chem.* **17**, 147; vgl. BOUTWELL, *Am. Soc.* **39**, 496). Pulver. Gibt bei 105° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  14  $\text{H}_2\text{O}$  ab. —  $\text{Ba}_4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{24}\text{P}_6 + 13\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (A., *J. biol. Chem.* **13**, 321). Gibt bei 105° im Vakuum 10  $\text{H}_2\text{O}$  ab. —  $\text{Ba}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei 130° getrocknet). Amorph (A., *J. biol. Chem.* **11**, 480). —  $(\text{NH}_4)_6\text{Ba}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei 130° getrocknet). Amorph (A., *J. biol. Chem.* **11**, 480). — Strychninsalz. Nadeln. F: 218–219° (unkorr.) (CLARKE, *Soc.* **107**, 360). — Zusammensetzung von käuflichem Phytin und von Phytin aus Weizenkleie: PLIMMER, PAGE, *Biochem. J.* **7**, 157; CLARKE, *Soc.* **107**, 360; BOUTWELL, *Am. Soc.* **39**, 494; POSTERNAK, *Helv.* **4**, 155 Anm. 2. Verhalten von käuflichem Phytin bei der Dialyse: JEGOROW, *Bio. Z.* **42**, 437.

Über das Phytin aus indischem Äckersenf (*Brassica juncea* und *Brassica campestris*), dessen Zusammensetzung von der des Phytins aus Weizen abweicht, vgl. CLARKE, *Soc.* **105**, 537. — Das aus diesem Phytin erhaltene Strychninsalz schmilzt bei 203–204° (unkorr.).

Inositdipyrophosphorsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{18}\text{P}_4 = \text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_2$ . B. Durch Erhitzen von Inosit mit 3 Mol Pyrophosphorsäure auf 200–220° (ANDERSON, *J. biol. Chem.* **12**, 107). — Harte, hygroskopische Masse. —  $\text{Ba}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{18}\text{P}_4$  (bei 105° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet). Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser mit saurer Reaktion.

Diinositripyrophosphorsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{41}\text{P}_{10} = [(\text{H}_3\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2 \cdot \text{O}]_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)$ . B. Durch Erhitzen von Inosit mit 6 Mol Pyrophosphorsäure auf 200–220° (ANDERSON, *J. biol. Chem.* **12**, 111). — Hygroskopische Masse. —  $\text{Ba}_5\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{41}\text{P}_{10}$  (bei 105° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet). Amorph.

d) **Isoinosit**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_4$ . B. Isoinosit und Acetate des Isoinosits entstehen neben anderen Verbindungen bei der Einw. von HCl in Eisessig bei 160° auf Inosit oder Inosithexacetat, von HI in Eisessig bei 100° auf Inosithexacetat (H. MÜLLER, *Soc.* **101**, 2393, 2398, 2400), von HCl in Eisessig bei 160° auf Scyllit und von HBr in Eisessig bei 145° bis 150° auf Scyllithexacetat (M., *Soc.* **101**, 2407). — Monokline Krystalle (aus heißem Wasser oder aus 50%igem Alkohol) oder kleine Krystalle mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (aus kaltem Wasser). F: 246° bis 250° (Zers.). D: der wasserfreien Krystalle: 1,684. 100  $\text{cm}^3$  Wasser lösen bei 18° 25,1 g, bei 100° 43,2 g. Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in absolutem, ziemlich löslich in siedendem 50%igem Alkohol. Die wäbr. Lösung schmeckt sehr schwach süß. — Gibt die SCHERERSCHE Inositreaktion.

Hexaacetat  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{18} = \text{C}_6\text{H}_8(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_6$ . B. Aus Isoinosit und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas  $\text{ZnCl}_2$  (H. MÜLLER, *Soc.* **101**, 2402). — Triklone Prismen (aus 80%igem

Alkohol). F: 112°. D<sub>4</sub><sup>20</sup> der Krystalle: 1,266. Die gesättigte wäbr. Lösung enthält bei 100° 0,9%, bei 18° 0,14%. Schmilzt unter siedendem Wasser.

e) **Pseudoinosit**  $C_6H_{12}O_6 = C_6H_5(OH)_6$ . B. Pseudoinosit und Acetate des Pseudoinosits entstehen bei der Einw. von HCl in Eisessig bei 160° auf Inosit oder Inosithexaacetat, von HI in Eisessig bei 100° auf Inosithexaacetat (H. MÜLLER, Soc. 101, 2393, 2398, 2404), von HCl in Eisessig bei 160° auf Scyllit und von HBr in Eisessig bei 145—150° auf Scyllithexaacetat (M., Soc. 101, 2407). — Krystallisiert bei langem Aufbewahren unter starkem Alkohol zu einem feinen Pulver. Sehr hygroskopisch. In Wasser unbegrenzt löslich, sehr wenig löslich in Alkohol. — Liefert mit Acetanhydrid ein amorphes Acetat. Gibt die SCHERERsche Inositreaktion.

f) **Scyllit**  $C_6H_{12}O_6 = C_6H_5(OH)_6$  (S. 1197). Ist identisch mit Cocosit (S. 1198) und mit Quercinit (Quercin) (S. 1198) (H. MÜLLER, Soc. 101, 2385). — Darst. aus Dornhaien (*Acanthias vulgaris*): M., Soc. 101, 2386. — Krystallographisches: M., Soc. 101, 2388. F: 348,5° (korr.) (M., Soc. 101, 2390). D<sub>4</sub><sup>20</sup> der Krystalle: 1,659 (M.). — Gibt beim Erhitzen mit HCl in Eisessig auf 160° Scyllithexaacetat, Isoinosit und Pseudoinosit bezw. deren Acetate und Scyllit-monochlorhydrin (S. 584) (M., Soc. 101, 2407).

**Hexaacetat**  $C_{18}H_{24}O_{18} = C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$  (S. 1198). F: 290—291° (korr.) (H. MÜLLER, Soc. 101, 2390). — Abspaltung von Acetylgruppen durch Einw. von Alkohol bei 160°: M., Soc. 101, 2408 Anm. Liefert mit HBr in Eisessig bei 145—150° Isoinosit und Pseudoinosit bezw. deren Acetate, Inosit-monobromhydrin und dessen Pentaacetat, Inosit-dibromhydrin und die beiden Inosit-dibromhydrin-tetraacetate (M., Soc. 101, 2405).

## 2. 1-Methyl-cyclohexanhexol-(1.2.3.4.5.6), Mytilit $C_7H_{14}O_6 =$

$HO \cdot HC \begin{matrix} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \end{matrix} C(CH_3) \cdot OH$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution

vgl. ACKERMANN, B. 54, 1938; DANIEL, DORAN, Biochem. J. 20, 676. — V. In den Schließmuskeln der Miesmuschel (*Mytilus edulis*) (JANSEN, H. 85, 231; C. 1914 II, 721; A.; D., D.). — Krystalle mit 2H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Optische Eigenschaften der Krystalle: A. Wird bei 100° wasserfrei (J.; A.). F: 259° (A.), 272° (unkorr.) (D., D.); zersetzt sich bei ca. 270° (J.). Optisch inakt. (J.; A.; D., D.). Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (J.; A.); löst sich in Wasser von 24° zu 0,43% (D., D.). Die wäbr. Lösung schmeckt schwach süß (A.). — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid das Pentaacetat, beim Kochen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure das Hexaacetat (A.; vgl. J.). Die SCHERERsche Inositreaktion fällt nach ACKERMANN schwach positiv, nach DANIEL, DORAN negativ aus.

**Pentaacetat**  $C_{17}H_{24}O_{11} = CH_3 \cdot C_6H_5(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$ . B. Beim Kochen von Mytilit mit Essigsäureanhydrid (ACKERMANN, B. 54, 1940; vgl. indessen DANIEL, DORAN, Biochem. J. 20, 681). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157—158°. Schwer löslich in Wasser.

**Hexaacetat**  $C_{19}H_{26}O_{13} = CH_3 \cdot C_6H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$ . B. Beim Kochen von Mytilit mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (ACKERMANN, B. 54, 1941; DANIEL, DORAN, Biochem. J. 20, 679; vgl. JANSEN, H. 85, 231; C. 1914 II, 721). — Nadeln (aus absol. Alkohol oder Eisessig). F: 182° (J.; D., D.), 180—181° (A.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Benzol (A.).

## 2. Hexaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-6}O_6$ .

**Hexaoxybenzol**  $C_6H_6O_6 = C_6(OH)_6$  (S. 1198). Gibt bei der Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz Inosit (WIELAND, WISHART, B. 47, 2084).

S. 1199, Z. 3 v. o. nach „Lösung“ füge hinzu „unter Mitwirkung von Luft“.

## 3. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_6$ .

### 1. Hexaoxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_6$ .

1. **2.4.5.2'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyl**  $C_{12}H_{10}O_6 = (HO)_3C_6H_3 \cdot C_6H_3(OH)_3$ .

**Hexamethyläther**, **2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl**  $C_{18}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$  (S. 1200). B. Aus 5-Brom-oxyhydrochinon-trimethyläther durch Erhitzen

mit fein verteiltem Kupfer auf 250—270° (FABINYI, SZÉKRI, *B.* **43**, 2682). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Dimethylsulfat in Gegenwart von Kalilauge bei 100° auf Oxyhydrochinon-carbonsäure-(5) (BARGELLINI, MARTEGANI, *G.* **42** II, 353). — Krystalle (aus Eisessig). F: 175—177° (B., M.), 180° (F., Sz.). Die Krystalle werden beim Befeuchten mit konz. Schwefelsäure schmutziggelb gefärbt (F., Sz.). — Gibt mit Brom ein sehr unbeständiges, dunkelgrünlichblaues Additionsprodukt (F., Sz.).

**2. 3.4.5.3'.4'.5' - Hexaoxy - diphenyl, Dipyrogallol von Liebermann**  $C_{12}H_{10}O_6 = (HO)_3C_6H_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$  (*S.* 1200). *B.* (Durch Kochen von Hydrocörolignon .... (C. L., H. L., *B.* **42**, 1928 Anm. 2); LIEBERMANN, HERRMUTH, *B.* **45**, 1221). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt etwas oberhalb 300° unter starker Dunkelfärbung. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Eisessig, sehr wenig in Äther und Benzol. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit violetter Farbe.

**4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethoxy-diphenyl, Hydrocörolignon**  $C_{16}H_{18}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(OH) \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$  (*S.* 1200). Zur Darstellung aus rohem Holzessig über Cörolignon (s. *Hptw.* Bd. VIII, *S.* 537) vgl. MÖRNER, *H.* **78**, 313. — Wird durch Kupfersalze in Gegenwart von HCN zu Cörolignon oxydiert; die Reaktion eignet sich infolge der auftretenden orangeroten Färbung zum Nachweis von HCN (MOIR, *Chem. N.* **102**, 17; SCHÄR, *C.* **1912** II, 384). Die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von  $K_2Cr_2O_7$  indigoblau (Mö., *H.* **78**, 313 Anm. 2).

**3.4.5.3'.4'.5' - Hexaacetoxyl-diphenyl**  $C_{24}H_{22}O_{12} = [-C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3]_2$  (*S.* 1200). *B.* Aus 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyl und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (LIEBERMANN, HERRMUTH, *B.* **45**, 1222). — Nadeln (aus Eisessig). F: 236°. Der im *Hptw.* angegebene Schmelzpunkt (145°) beruht wohl auf einem Irrtum (L., H.).

**2.6.2'.6' - Tetrabrom - 3.4.5.3'.4'.5' - hexaoxy - diphenyl**  $C_{12}H_6O_6Br_4 = (HO)_3C_6Br_2 \cdot C_6Br_2(OH)_3$ . *B.* Aus 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyl und Brom in Chloroform (LIEBERMANN, HERRMUTH, *B.* **45**, 1225). Durch Erwärmen von Tetrabromhydrocörolignon mit konz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig (L., H., *B.* **45**, 1224). Aus 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaacetoxyl-diphenyl durch Einw. von Brom in Eisessig, Zusatz von Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) zur Reaktionslösung und Erwärmen (L., H., *B.* **45**, 1224). — Blättchen (aus Wasser). F: 270—276° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in Wasser und Eisessig, schwer in Benzol. — Löslich in warmer konz. Schwefelsäure mit schwach roter Farbe. Die Lösung in verd. Alkali wird an der Luft rot; beim Kochen mit starker Kalilauge erhält man eine rote, nach einiger Zeit violett werdende Lösung. Gibt in wäßr. Lösung mit  $FeCl_3$  eine blaue Färbung.

**2.6.2'.6' - Tetrabrom - 3.4.5.3'.4'.5' - hexaacetoxyl-diphenyl**  $C_{24}H_{18}O_{12}Br_4 = [-C_6Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3]_2$ . *B.* Aus 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaacetoxyl-diphenyl und Brom in Eisessig (LIEBERMANN, HERRMUTH, *B.* **45**, 1223). — Tafeln (aus Eisessig). F: 231°. Unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, leicht löslich in warmem Alkohol und in Benzol.

**3.  $\gamma$ -[Hexaoxy-diphenyl]**  $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_4(OH)_6$  (*S.* 1202; vgl. a. Hexaoxy-diphenyl von Harries, *S.* 1201). *B.* Bei der elektrolitischen Reduktion von Ellagsäure in konz. Natronlauge an einer Quecksilber-Kathode bei 110° (NIERENSTEIN, RIXON, *A.* **394**, 256). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). F: 312—317° (Zers.). Wird im Vakuum bei 130° wasserfrei; die wasserfreie Substanz färbt sich oberhalb 200° dunkel und schmilzt bei höherer Temperatur allmählich unter Zersetzung.

**Hexaacetat**  $C_{24}H_{22}O_{12} = C_{12}H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$  (vgl. *S.* 1201, 1202). Tafeln (aus Alkohol). F: 164° (N., R., *A.* **394**, 258).

**2. 2.4.6.2'.4'. $\alpha$  - Hexaoxy - diphenylmethan, 2.4.6.2'.4' - Pentaoxy - benzhydrol**  $C_{13}H_{12}O_6 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**2.4.6.2'.4' - Pentamethoxy - benzhydrol**  $C_{18}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 2.4.6.2'.4' - Pentamethoxy-benzophenon durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Alkali (TAMBOUR, *B.* **43**, 1889). — Rhomboeder (aus verd. Alkohol). F: 104°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben. Gibt in Alkohol mit wenig konz. Salzsäure eine fuchsinrote Färbung.

**3.  $\alpha,\beta$  - Dioxy -  $\alpha,\beta$  - bis - [3.4 - dioxy - phenyl] - äthan, 3.4.3'.4'. $\alpha,\alpha'$  - Hexaoxy - dibenzyl**  $C_{14}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

**3.5.2'.5' - Tetrabrom - 4.4' - dioxy -  $\alpha,\alpha'$  - dimethoxy - 3.3' - bis - methylmercapto - dibenzyl**  $C_{18}H_{18}O_4Br_4S_4 = [CH_3 \cdot S \cdot C_6HBr_2(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Beim Kochen von 2.5.2'.5' - Tetra-

brom-3.3'-bis-methylmercapto-stilbenchinon mit methylalkoholischer Natronlauge (ZINCKE, FROHNEBERG, KEMPF, A. 381, 45). — Krystalle (aus Eisessig). F: 182°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig. Leicht löslich in Alkalien.

**2.5.2'.5'-Tetrabrom- $\alpha\alpha'$ -dimethoxy-4.4'-diacetoxy-3.3'-bis-methylmercapto-dibenzyl**  $C_{22}H_{22}O_6Br_4S_2 = [CH_3 \cdot S \cdot C_6HBr_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3)]_2$ . B. Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Z., F., K., A. 381, 45). — Krystalle (aus Eisessig). F: 220—222° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, wenig in Alkohol und Äther.

**2.5.2'.5'-Tetrabrom-4.4'. $\alpha\alpha'$ -tetraacetoxy-3.3'-bis-methylmercapto-dibenzyl**  $C_{24}H_{22}O_6Br_4S_2 = [CH_3 \cdot S \cdot C_6HBr_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_2$ . B. Beim Kochen von 2.5.2'.5'-Tetrabrom-3.3'-bis-methylmercapto-stilbenchinon mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (Z., F., K., A. 381, 44). — Krystalle (aus Eisessig). F: 236°. Schwer löslich in Alkohol.

**4.  $\beta\gamma$ -Dioxy- $\beta\gamma$ -bis-[3.4-dioxy-phenyl]-butan,  $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha\alpha'$ -bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylenglykol**  $C_{16}H_{18}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

$\beta\gamma$ -Dioxy- $\beta\gamma$ -bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-butan,  $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha\alpha'$ -bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylenglykol  $C_{20}H_{26}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion von Acetoveratron mit Natriumamalgam und verd. Alkohol auf dem Wasserbade (MANNICH, Ar. 248, 139). — Blättchen (aus Alkohol). F: 169°.

**5.  $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\zeta$ -Hexaoxy- $\alpha\alpha$ -diphenyl-hexan,  $\omega\omega$ -Diphenyl-d-galaktosehexit,  $\omega\omega$ -Diphenyl-dulcit**  $C_{18}H_{22}O_6 =$



( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>C(OH) ·  $\dot{C}$  —  $\dot{C}$  —  $\dot{C}$  —  $\dot{C}$  · CH<sub>2</sub> · OH (S. 1204). B. (Aus Tetraacetyl-d-galaktose-



säurelacton... (PAAL, WEIDENKAFF, B. 39, 2830)); das bei dieser Reaktion auftretende Nebenprodukt ist als 3.4.5<sup>1</sup>.5<sup>2</sup>-Tetraoxy-5-äthyl-2.2-diphenyl-tetrahydrofuran (?) erkannt worden (P., B. 49, 1592). —  $[\alpha]_D^{25}$ : +76,4° (in Äthylacetat; p = 0,35) (P., B. 49, 1589). — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton Benzophenon. Gibt beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren 3.4.5<sup>1</sup>.5<sup>2</sup>-Tetraoxy-5-äthyl-2.2-diphenyl-tetrahydrofuran (?).

**Pentaacetat**  $C_{28}H_{32}O_{11} = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\omega\omega$ -Diphenyl-dulcit und Acetylchlorid in Pyridin (P., B. 49, 1590). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +14,6° (in Alkohol; p = 0,7). Unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, Essigester und Benzol.

## 6. Hexaoxy-Verbindungen $C_{20}H_{26}O_6$ .

**1.  $\beta\gamma\delta\epsilon\zeta\eta$ -Hexaoxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzyl-heptane,  $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\zeta$ -Hexaoxy- $\alpha\alpha$ -dibenzyl-hexane**  $C_{20}H_{26}O_6 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ .



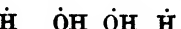
a)  $\omega\omega$ -Dibenzyl-d-sorbit ( $C_6H_5 \cdot CH_2$ )<sub>2</sub>C(OH) ·  $\dot{C}$  —  $\dot{C}$  —  $\dot{C}$  —  $\dot{C}$  · CH<sub>2</sub> · OH. B. Aus Tetra-



raacetyl-d-gluconsäurelacton und Benzylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol (PAAL, B. 49, 1588). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 146—147°. Optisch inaktiv. Bei Zimmertemperatur lösen 100 Tle. Wasser 0,04 Tle., 100 Tle. Alkohol 0,9 Tle. Dibenzylsorbit.



b)  $\omega\omega$ -Dibenzyl-dulcit ( $C_6H_5 \cdot CH_2$ )<sub>2</sub>C(OH) ·  $\dot{C}$  —  $\dot{C}$  —  $\dot{C}$  —  $\dot{C}$  · CH<sub>2</sub> · OH. B. Aus



Tetraacetyl-d-galaktose-säurelacton und Benzylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol (PAAL, B. 49, 1595). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 182—184°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +1,46° (in Alkohol; p = 0,26). Sehr wenig löslich in Petroläther, schwer in kaltem Wasser, Äther und Benzol, leicht in heißem Essigester, Eisessig und Alkohol.



2.  $\alpha.\beta.\gamma.\delta.\epsilon.\zeta$ -Hexaoxy- $\alpha.\alpha$ -di-*p*-tolyl-hexane  $C_{20}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

a)  $\omega.\omega$ -Di-*p*-tolyl-d-sorbit  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus

Tetraacetyl-d-gluconsäurelacton und *p*-Tolylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (PAAL, B. 49, 1587). — Nadeln (aus Wasser). F: 169,5—170°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +97,24° (in Alkohol;  $p = 0,27$ ). Bei Zimmertemperatur lösen 100 Tle. Wasser 0,33, 100 Tle. Alkohol 0,9 Tle. Ditolylsorbit; schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in warmem Aceton und Essigester.

b)  $\omega.\omega$ -Di-*p*-tolyl-dulcit  $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus

Tetraacetyl-d-galaktonsäurelacton und *p*-Tolylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (PAAL, B. 49, 1594). — Nadeln (aus Wasser oder Essigester + Petroläther). F: 194—196°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +49,45° (in Alkohol;  $p = 0,45$ ), +59,68° (in 30%iger Essigsäure;  $p = 0,5$ ), +68,44° (in 90%iger Essigsäure;  $p = 0,7$ ), +58,76° (in Eisessig;  $p = 0,45$ ). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester.

#### 4. Hexaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_6$ .

1.3.5.7.9.10-Hexaoxy-anthracen, Dihydroanthrachryson  $C_{14}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C(OH) \\ C(OH) \end{smallmatrix} \right\} C_6H_2(OH)_2$ .

Triacetat des Dihydroanthrachryson-1.3.5 (oder 1.3.7)-trimethyläthers  $C_{23}H_{12}O_9 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C(O \cdot CO \cdot CH_3) \\ C(O \cdot CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \right\} C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Anthrachryson-1.3.5-(oder 1.3.7)-trimethyläther bei der Reduktion mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HIROSE, B. 45, 2477). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 241°.

#### 5. Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_6$ .

##### 1. Hexaoxy-Verbindungen $C_{19}H_{18}O_6$ .

1. 2.4.5.2'.4'.5'-Hexaoxy-triphenylmethan  $C_{19}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_4(OH)_3]_2$ .

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-triphenylmethan  $C_{25}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_4(O \cdot CH_3)_3]_2$ . B. Aus 1 Mol Benzaldehyd und 2 Mol Oxyhydrochinontrimethyläther bei Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig (SZÉKI, B. 44, 1476). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 130,5°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe.

3''-Nitro-2.4.5.2'.4'.5'-hexamethoxy-triphenylmethan  $C_{25}H_{17}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4(O \cdot CH_3)_3]_2$ . B. Aus *m*-Nitro-benzaldehyd und Oxyhydrochinontrimethyläther in Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig (SZÉKI, B. 44, 1477). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Chloroform, siedendem Benzol, Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe.

4''-Nitro-2.4.5.2'.4'.5'-hexamethoxy-triphenylmethan  $C_{25}H_{17}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4(O \cdot CH_3)_3]_2$ . B. Aus *p*-Nitro-benzaldehyd und Oxyhydrochinontrimethyläther in Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig (SZÉKI, B. 44, 1477). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 117°.

2. 2.4.2'.4'.2'.4''-Hexaoxy-triphenylmethan  $C_{19}H_{18}O_6 = [(HO)_2C_6H_3]_3CH$ .

2.4.2'.4'.2'.4''-Hexamethoxy-triphenylmethan  $C_{25}H_{20}O_6 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3]_3CH$ . B. Durch Kochen von 2.4.2'.4'.2''.4''-Hexamethoxy-triphenylcarbinol mit Zink und Essigsäure (KAUFFMANN, KIESER, B. 45, 2336). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von wenig Wasser wieder verschwindet (vgl. dazu K., K., B. 46, 3800).

3. **2.4.6.2'.4'.a - Hexaoxy - triphenylmethan, 2.4.6.2'.4' - Pentaoxy - triphenylcarbinol**  $C_{18}H_{16}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_5(OH)_2$ .

**2.4.6.2'.4' - Pentamethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{24}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2.4-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid und 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon (KAUFFMANN, KIESER, B. 46, 3801). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°. Löslich in Eisessig-Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe (K., K., B. 46, 3790). Relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., B. 46, 3790.

2.  **$\alpha\beta\beta$  - Tris-[2.4-dioxy-phenyl]-propan**  $C_{21}H_{20}O_6 = [(HO)_2C_6H_3]_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5(OH)_2$ . B. Aus Resorcin und Chloraceton in Gegenwart von konz. Salzsäure oder von Chlorwasserstoff in Eisessig (LIPPMANN, B. 45, 2490). — Farblose oder schwach rote Flocken (aus Äther + Petroläther). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Chloroform. — Gibt in alkoholischer oder salzsaurer Lösung mit  $FeCl_3$  eine blutrote, in alkal. Lösung mit  $CuSO_4$  eine fuchsinrote Färbung.

## 6. Hexaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_6$ .

**a.a.a'.a' - Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthylenglykol**  $C_{26}H_{22}O_6 = (HO \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$ .

**a.a.a'.a' - Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylenglykol**  $C_{30}H_{30}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4 Mol 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und 1 Mol Diäthylmalat (BOUVET, Bl. [4] 17, 209). — Schmilzt bei 182° und geht dabei in ein bei 117—118° schmelzendes Produkt über.

## G. Heptaoxy-Verbindungen.

**Heptaoxy-Verbindungen  $C_{19}H_{16}O_7$ .**

1. **2.4.5.2'.4'.5'.2'' - Heptaoxy - triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_5(OH)_3]_2$ .

**2'' - Oxy - 2.4.5.2'.4'.5' - hexamethoxy - triphenylmethan**  $C_{25}H_{20}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_5(O \cdot CH_3)_3]_2$ . B. Aus 1 Mol Salicylaldehyd und 2 Mol Oxyhydrochinontrimethyläther in Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig (SZÉKI, B. 44, 1478). — Krystalle. F: 176°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform, siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

**2.4.5.2'.4'.5' - Hexamethoxy-2''-acetoxy-triphenylmethan**  $C_{27}H_{20}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_5(O \cdot CH_3)_3]_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 148—149° (SZÉKI, B. 44, 1478).

2. **2.4.5.2'.4'.5'.4'' - Heptaoxy - triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_5(OH)_3]_2$ .

**4'' - Oxy - 2.4.5.2'.4'.5' - hexamethoxy - triphenylmethan**  $C_{25}H_{20}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_5(O \cdot CH_3)_3]_2$ . B. Aus 1 Mol p-Oxy-benzaldehyd und 2 Mol Oxyhydrochinontrimethyläther bei Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig (SZÉKI, B. 44, 1478). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform.

3. **2.4.2'.4'.2''.4'' - a-Heptaoxy-triphenylmethan, 2.4.2'.4'.2''.4'' - Hexaoxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_7 = [(HO)_2C_6H_3]_3C \cdot OH$ .

**2.4.2'.4'.2''.4'' - Hexamethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{25}H_{20}O_7 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3]_3C \cdot OH$ . B. Aus 2.4-Dimethoxy-benzoesäuremethylester und 2.4-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid (KAUFFMANN, KIESER, B. 45, 2336; 46, 3800). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149°. Sehr wenig löslich in Äther und Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Chloroform, Aceton und Benzol. Löst sich in verd. Säuren mit dunkelblauer Farbe (K., K., B. 45, 2336; 46, 3790). Relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: K., K., B. 46, 3790. Färbt Wolle aus essigsaurem Bad stumpf rot, aus schwefelsaurem Bad intensiv blautichig rot (K., K., B. 45, 2334).

4. **2.5.2'.5'.2''.5'' - a-Heptaoxy-triphenylmethan, 2.5.2'.5'.2''.5'' - Hexaoxy-triphenylcarbinol**  $C_{19}H_{16}O_7 = [(HO)_2C_6H_3]_3C \cdot OH$ .

**2.5.2'.5'.2''.5'' - Hexamethoxy-triphenylcarbinol**  $C_{25}H_{20}O_7 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3]_3C \cdot OH$  (S. 1208). Relative Basizität in Eisessig-Schwefelsäure: KAUFFMANN, KIESER, B. 46, 3790.

## H. Oktaoxy-Verbindungen.

### 1. Oktaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_8$ .

**2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-Oktaoxy-diphenyl**  $C_{12}H_{10}O_8 = (HO)_4C_6H \cdot C_6H(OH)_4$ . *B.* Aus Cöroleo-ellagsäure (Syst. No. 2843) beim Kochen mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 99, 1447). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Wasser). — Löslich in Alkalien mit rötlich-violetter Farbe; die alkal. Lösungen werden an der Luft braun. Gibt mit  $FeCl_3$  eine tiefbraune Färbung.

**Oktaacetat**  $C_{28}H_{26}O_{16} = [(CH_3 \cdot CO \cdot O)_4C_6H-]_2$ . Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 177—178° (*P.*, *Soc.* 99, 1447).

### 2. Oktaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_8$ .

**1. 2.3-Dioxy-1.4-bis-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzol, Oktaoxy-terphenyl**  $C_{18}H_{14}O_8 = (HO)_3C_6H_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$ . Über eine Verbindung, der von NIERENSTEIN (*Soc.* 107, 1219) diese Konstitution zugeschrieben wird, s. bei Pyrogallol (S. 539).

### 2. Oktaoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_8$ .

**1. 2.4.5.2'.4'.5'.3''.4''-Oktaoxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_8 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH[C_6H_4(OH)_3]_2$ .

**3''.4''-Dioxy-2.4.5.2'.4'.5'-hexamethoxy-triphenylmethan**  $C_{25}H_{20}O_8 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH[C_6H_3(O \cdot CH_3)_3]_2$ . *B.* Aus 1 Mol Protocatechualdehyd und 2 Mol Oxyhydrochinon-trimethyläther bei Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig (SZÉKI, *B.* 44, 1479). — Nadeln. F: 202°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, sehr wenig in Benzol und in Alkaliläugen.

**4''-Oxy-2.4.5.2'.4'.5'.3''-heptamethoxy-triphenylmethan**  $C_{26}H_{20}O_8 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH[C_6H_3(O \cdot CH_3)_3]_2$ . *B.* Aus 1 Mol Vanillin und 2 Mol Oxyhydrochinon-trimethyläther bei Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig (SZÉKI, *B.* 44, 1478). — Nadeln (aus Eisessig). F: 187,5°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol. — Färbt sich beim Befeuchten mit konz. Schwefelsäure kirschrot. Gibt mit Brom in Benzol 5-Bromoxyhydrochinon-trimethyläther und eine Verbindung  $C_{17}H_{10}O_8Br_3$  (dunkelblauviolette Krystalle) (Sz., *B.* 44, 1480).

**2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-3''.4''-diacetoxy-triphenylmethan**  $C_{28}H_{20}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH[C_6H_3(O \cdot CH_3)_3]_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 124° (SZÉKI, *B.* 44, 1480).

**1. 2.4.6.2'.4'.6'.3''.4''-Oktaoxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{16}O_8 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH[C_6H_4(OH)_3]_2$ .

**2.4.6.2'.4'.6'.4''-Heptaoxy-3''-methoxy-triphenylmethan, Phloroglucinvanillein**  $C_{20}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH[C_6H_3(OH)_3]_2$  (S. 1209). Die Angaben von ETTI (*M.* 3, 640) konnten nicht bestätigt werden; bei der Kondensation von Phloroglucin mit Vanillin entsteht ein amorphes Reaktionsprodukt von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}O_5$  (WENZEL, *M.* 34, 1953).

### 3. Oktaoxy-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_8$ .

**$\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetrakis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthan**  $C_{26}H_{22}O_8 = [(HO)_2C_6H_3]_2CH \cdot CH[C_6H_3(OH)_3]_2$ .

**$\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetrakis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthan**  $C_{24}H_{20}O_8 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3]_2CH \cdot CH[C_6H_3(O \cdot CH_3)_3]_2$ . *B.* Aus Veratrol und der Natriumbisulfidverbindung des Glyoxals in Gegenwart von Schwefelsäure (ROBINSON, *Soc.* 107, 273). — Nadeln (aus Essigester). F: 148°. Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser erst grün, dann rosa.

## I. Enneaoxy-Verbindung.

**2.4.5.2'.4'.5'.2''.4''.5''-Enneaoxy-triphenylmethan**  $C_{19}H_{15}O_9 = [(HO)_2C_6H_4]_3CH$ .

**Tris-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-methan, 2.4.5.2'.4'.5'.2''.4''.5''-Enneamethoxy-triphenylmethan**  $C_{28}H_{24}O_9 = [(CH_3O)_2C_6H_4]_3CH$ . *B.* Beim Erwärmen von Asarylaldehyd mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbade (FABINYI, SZÉKI, *B.* 43, 2676). Aus 1 Mol Asarylaldehyd und 2 Mol Oxyhydrochinontrimethyläther bei Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig (Sz., *B.* 44, 1479). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 184,5° (*F.*, Sz.). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe (*F.*, Sz.). — Gibt mit Brom in Benzol 5-Brom-oxyhydrochinon-trimethyläther und die Verbindung  $C_{19}H_{23}O_8Br_3$  (s. u.) (*F.*, Sz.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung entsteht ein blaues Additionsprodukt, das durch Wasser unter Bildung einer bei 115—116° schmelzenden Substanz zersetzt wird (*F.*, Sz.). Gibt mit konz. Salpetersäure in Eisessig 5-Nitro-oxyhydrochinon-trimethyläther (*F.*, Sz.).

**Verbindung  $C_{19}H_{23}O_8Br_3$ .** *B.* Bei der Einw. von Brom in Benzol auf Enneamethoxy-triphenylmethan (*F.*, Sz., *B.* 43, 2679). — Dunkelblauviolette Schuppen. — Unbeständig. Zerfällt bei der Einw. von Wasser in Asarylaldehyd und 5-Brom-oxyhydrochinon-trimethyläther. Gibt mit Silbercyanid in benzolischer Suspension 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl-essigsäurenitril.

# Register.

Vorbemerkungen s. Hptw. Bd. I, S. 939, 941.

## A.

- Acetaldehyddibenzylmercap-  
tural 227.  
Acetessigsäure-benzylester  
221.  
— mentylester 26.  
— mentylestersemicarbazon  
26.  
Acetfluorescein 401.  
Aceton-bisoxypheylacetal  
402.  
— dibenzylmercaptol 227.  
— ditolylmercaptol 209.  
Acetophenonpinakon 493.  
Acetoxy-acetylmercapto-  
naphthalin 476, 479, 481.  
— äthylbenzol 234, 236, 238.  
— allylbenzol 282.  
— anthracen 339.  
— benzhydrynaphthalin 362.  
— benzofluoren 348.  
Acetoxybenzyl-acetat 440.  
— mercaptonaphthalin 479.  
— mercaptotoluol 435.  
— sulfonnaphthalin 479.  
— sulfontoluol 435.  
— triphenylcarbinol 524.  
Acetoxy-chlorbenzhydryl-  
naphthalin 362.  
— chlornaphthylmercapto-  
naphthalin 473, 476.  
— dibromisopropylnaph-  
thalin 322.  
— dibrompropylnaphthalin  
321.  
— dimethylbenzol 244, 248.  
— dinaphthylmethylnaph-  
thalin 368.  
— fluoren 334.  
— hydrinden 286.  
— isobutylbenzol 259.  
— isopropenylbenzol 284,  
285.  
— isopropenylnaphthalin 328.  
— methoxyphenylpropylen  
465.  
— methylallylbenzol 287.  
— methylcamphen 64.  
Acetoxymethylen-diphenyl-  
methan 336.  
— fluoren 341.  
Acetoxymethyl-isopropenyl-  
benzol 288, 289.  
— mercaptonaphthalin 476,  
478, 481.  
— phenylfluoren 358.  
— phenylsulfid 144.  
— sulfonnaphthalin 481.  
Acetoxy-naphthylacetylmer-  
captonaphthyläther 473.  
— nitromethylphenylmer-  
captonaphthalin 473, 476.  
— nitrophenylmercaptonaph-  
thalin 473, 476.  
— oxybenzhydrynaphthalin  
521.  
— phenanthren 340.  
Acetoxyphenyl-fluoren 358.  
— jodidchlorid 109.  
— mercaptoessigsäureäthyl-  
ester 147.  
— propylen 285.  
Acetoxy-propylbenzol 249.  
— styrol 279.  
— trimethylbenzol 256.  
— triphenyläthylen 358.  
— triphenylcarbinol 511.  
— triphenylchlormethan 349.  
— vinylbenzol 279.  
Acetylbernsteinsäureäthyl-  
estermentylester 27.  
Acetylendicarbonsäure-dimen-  
thylester 24.  
— mentylester 24.  
Acetylenyl-cyclohexanol 60.  
— cyclopentanol 60.  
— phenolmethyläther 299.  
Acetyl-mercaptophenanthren  
340.  
— triphenylmethylschwefel-  
amid 354.  
Acidum carbolicum 70.  
Äpfelsäure-bisnitrobenzylester  
224.  
— nitrobenzylester 224.  
Äthandisulfonsäureditolyl-  
ester 202.  
Äthinyll- s. a. Acetylenyl-  
Äthinyll-cyclohexanol 60.  
— cyclopentanol 60.  
Äthoxyäthyl-benzol 234, 236.  
— cyclohexan 12.  
— diphenylcarbinol 493.  
Äthoxy-benzhydrol 488.  
— benzol 80.  
— benzylalkohol 439.  
— benzylchlorid 174.  
— cetylbenzol 276.  
— chlormethylbenzol 174.  
— dibenzyl 329.  
— difluorenyl 366.  
— dimethylbenzol 241.  
— diphenyläthan 329.  
— diphenyläthylen 336.  
— essigsäurementylester  
26.  
— hydrinden 286.  
— mercaptodiphenylsulfon  
397.  
— methyläthyltolylcarbinol  
453.  
— methylcamphen 64.  
— methyleyclopropan 3.  
— methylendiphenylmethan  
336.  
— methylmercaptodiphenyl-  
sulfon 397.  
— naphthalin 306, 312.  
Äthoxyphenyl-äthylalkohol  
443.  
— fluoren 357.  
— pentan 269.  
— stilben 358.  
— sulfonaceton 421.  
— sulfondibromessigsäure-  
nitril 421.  
— sulfondichloressigsäure-  
nitril 421.  
Äthoxy-propenylbenzol 281.  
— propionsäurementylester  
26.  
— propylbenzol 249.  
— styrol 279.  
— tetradecylbenzol 276.  
— toluol 171, 186, 199; s. a.  
Äthylbenzyläther.

- Äthoxy-tolyläthylen 285.  
 — trimethylbenzol 256.  
 — triphenylallylalkohol 518.  
 — triphenylmethan 350.  
 — vinylbenzol 279.  
 Äthyl-acetessigsäurementhyl-  
 ester 26.  
 — ätherglykolsäurementhyl-  
 ester 26.  
 — äthylphenyläther 234.  
 — älyltolylcarbinol 295.  
 — anisol 234.  
 — anisyläther 440.  
 — benzhydryläther 326.  
 Äthylbenzyl-äther 219.  
 — alkohol 254.  
 — anisol 331.  
 — phenol 331.  
 — phosphat 221.  
 Äthyl-bisnitrophenylphosphat  
 121.  
 — borneol 57.  
 — brencatechin 441, 442.  
 Äthylbrom-benzyläther 222.  
 — methylphenyläther 176.  
 — phenyläther 105.  
 — trijodnitrophenyläther  
 125.  
 — triphenylmethyläther 351.  
 Äthyl-butylphenylcarbinol  
 273.  
 — carvacryläther 262.  
 — cinnamyläther 281.  
 — chlorbenzyläther 222.  
 — chlordibromphenyläther  
 107.  
 — chlorphenyläther 101.  
 — chlortriphenylmethyläther  
 351.  
 — cyclopentanol 11.  
 — dibenzylcarbinol 332.  
 — dibromjodnitrophenyl-  
 äther 124.  
 — dibromphenyläther 106,  
 107.  
 — dichlorbromtriphenyl-  
 methyläther 352.  
 — diiodphenyläther 111.  
 — dimethylbenzyläther 256.  
 — dimethylphenyläther 241.  
 — dinaphthylmethyläther  
 360.  
 — dinitromethylphenyläther  
 180, 194.  
 — dinitrophenyläther 126,  
 127.  
 Äthylidiphenyl-äthylenglykol  
 493.  
 — carbinol 331.  
 — vinyläther 336.  
 Äthylidithioresorcin 441.  
 Äthylidithioresorcin-dicarbon-  
 säurediäthylester 441.  
 — dicarbonsäuredimethyl-  
 ester 441.  
 Äthylidithioresorcin-diessig-  
 säure 441.  
 — dimethyläther 441.  
 — dipikryläther 441.  
 Äthylenbisbenzyl-selenid 233.  
 — sulfid 226.  
 — sulfiddibromid 227.  
 — sulfiddichlorid 227.  
 — sulfiddijodid 227.  
 — sulfidoxychlorid 227.  
 — sulfon 227.  
 — sulfoxyd 227.  
 Äthylenbis-dinitromethyl-  
 phenylsulfon 215.  
 — menthylxanthogenat 25.  
 — nitromethylphenylsulfon  
 215.  
 Äthylenbisnitrophenyl-sulfid  
 154, 159.  
 — sulfon 155.  
 — sulfoxyd 154.  
 Äthylenbistolyl-sulfid 209.  
 — sulfiddijodid 209.  
 — sulfidtetrabromid 209.  
 — sulfidtetrajodid 209.  
 — sulfon 209.  
 — sulfoxyd 209.  
 Äthylenglykol-carvacryläther  
 262.  
 — chlormethylphenyläther  
 188, 203.  
 — chlorphenyläther 99, 100,  
 101.  
 — chlorphenyläthercar-  
 baminat 99.  
 — dimethylphenyläther 240,  
 241, 245.  
 — dinitrodioxyphenyläther  
 543.  
 — methoxyallylphenyläther  
 463.  
 — methoxyphenyläther 384.  
 — naphthyläther 307, 313.  
 — nitrophenyläther 115, 117,  
 119.  
 — phenyläther 84.  
 — pseudocumyläther 255.  
 — thymyläther 265.  
 — tolyläther 171, 186, 201.  
 — tribromphenyläther 108.  
 — trichlorphenyläther 104.  
 — trimethylphenyläther 255,  
 256.  
 Äthyl-fenchylalkohol 57.  
 — fluornitrophenyläther 121.  
 — fluorphenyläther 97, 98.  
 — hexahydrobenzylcarbinol  
 18.  
 — hydrobenzoin 493.  
 — hydrochinon 442.  
 Äthylidenbisbenzyl-sulfid 227.  
 — sulfiddijodid 227.  
 — sulfon 227.  
 — sulfoxyd 227.  
 Äthylidenbistolylsulfon 209.  
 Äthyl-jodophenylsulfon 153.  
 — jodosophenylsulfon 153.  
 — jodphenylsulfid 153.  
 — jodphenylsulfon 153.  
 — malonsäurebisnitrobenzyl-  
 ester 223.  
 — menthanol 33.  
 — methoäthylolcyclohexen  
 55.  
 — methoxybenzhydryläther  
 489.  
 — methoxybenzyläther 440.  
 — naphthyläther 306, 312.  
 — naphthylcarbonat 307.  
 Äthylnitromethylphenyl-  
 äther 206.  
 — sulfid 214.  
 — sulfoxyd 214.  
 Äthylnitrophenyl-äther 114,  
 117, 119.  
 — sulfid 159.  
 — sulfon 154.  
 Äthyl-nopinol 55.  
 — oxycyclohexylcarbinol 372.  
 — oxyisopropylcyclohexanol,  
 Hydrat 376.  
 — oxyisopropylcyclohexen  
 55.  
 — oxyphenylcarbinol 448.  
 — pentabromphenyläther  
 108.  
 — phenäthyläther 236.  
 — phenetol 234.  
 — phenol 234.  
 — phenoxyäthylmalonsäure-  
 diäthylester 90.  
 Äthylphenyl-acetat 234.  
 — acetylsulfid 235.  
 — äther 80.  
 — amylalkohol 272.  
 — benzylcarbinol 331.  
 — carbinol 250.  
 — sulfid 143.  
 — sulfon 143.  
 — thioglykolsäure 235.  
 Äthyl-pikrat 140.  
 — propylbenzylcarbinol 273.  
 — propylcyclopropylcarbinol  
 17.  
 — pulegol 56.  
 — pyrogallol 552.  
 — resorcin 441.  
 — styryläther 279.  
 — sulfonphenyljodidchlorid  
 153.  
 — tetranitrophenyläther 142.  
 — thiophenol 235.  
 — thymyläther 265.  
 — tolyläther 171, 186, 199.  
 — tolylcarbinol 260.  
 — tolyldisulfoxyd 212.  
 — tribromtriphenylmethyl-  
 äther 352.  
 — trichlorphenyläther 104.  
 — trijodphenyläther 112.

- Äthyltrimethoxyphenyl-  
   carbinol 572.  
 Äthyltrinitro-methylphenyl-  
   äther 195.  
   — phenyläther 140.  
 Äthyltriphenylmethyl-äther  
   350.  
   — sulfid 353.  
 Alanindithiocarbonsäure-  
   benzylester 229.  
 Alkohole 3.  
 Allophansäure-benzylester  
   221.  
   — cinnamylester 281.  
   — cyclohexylester 6.  
   — menthylester 24.  
   — methoxyphenylester 386.  
   — phenäthylester 236, 238.  
   — phenylester 89.  
   — phenylpropylester 253.  
   — tolylester 172, 201.  
 Allyl-acetessigsäurementhyl-  
   ester 27.  
   — aminossigsäurementhyl-  
     ester 27.  
   — anisol 282.  
   — borneol 65.  
   — breznatechinmethyläther  
     461, 462.  
   — bromphenyläther 105.  
   — chlorphenyläther 101.  
   — cumylcarbinol 295.  
   — cyclohexanol 36.  
   — cyclohexyläther 6.  
   — dimethylphenyläther 244.  
   — diphenyläthylenglykol 502.  
   — diphenylcarbinol 337.  
   — fenchylalkohol 65.  
   — malonsäurebisnitrobenzyl-  
     ester 224.  
   — menthanol 57.  
   — naphthol 328.  
   — naphthyläther 313.  
   — nitrophenyläther 114, 119.  
 Allyloxy-allylbenzol 282.  
   — benzylalkohol 439.  
   — diallylbenzol 301.  
   — dimethylbenzol 244.  
   — methylallylbenzol 287.  
 Allylphenol 282, 283.  
 Allylphenyl-äther 83.  
   — carbinol 287.  
   — naphthylcarbinol 355.  
   — tolylcarbinol 338.  
 Allylpulegol 65.  
 Allylthiocarbamidsäure-benz-  
   hydylester 327, 328.  
   — bornylester 49.  
   — phenylester 89.  
 Allyl-tolyläther 171, 186, 200.  
   — veratrol 462.  
 Ameisensäure-benzylester 220.  
   — dinitrophenylester 126.  
   — isobornylester 52.  
 Ameisensäure-menthylester  
   21.  
   — nitrobenzylester 223.  
 Aminoäthyl-phenylsulfid 148.  
   — phenylsulfon 148.  
   — tolyläther 172.  
 Aminoessigsäure-menthylester  
   27.  
   — methoxyphenylester 388.  
   — phenylester 92.  
 Aminopropylphenylsulfon  
   148.  
 Amyl-acetessigsäurementhyl-  
   ester 27.  
   — phenol 269.  
   — phenyläther 82.  
 Amyrin 304.  
 Amyrin-acetat 304.  
   — palmitat 304.  
 Anethol 280; polymeres — 281.  
 Anetholdibromid 249.  
 Anhydrodiacetylpuropuro-  
   gallon 538.  
 Anhydridimethyl-bromoxy-  
   methylphenylsulfonium-  
   hydroxyd 30.  
   — dinitrooxyphenylsulfo-  
     niumhydroxyd 422.  
   — nitrooxymethylphenyl-  
     sulfoniumhydroxyd 431.  
 Anisal-hydrinden 342.  
   — inden 346.  
 Anisalkohol 440.  
 Anisoin 281.  
 Anisol 79.  
 Anisyl- s. a. Methoxybenzyl-  
 Anisyl-acetat 440.  
   — allophanat 440.  
   — benzalinden 363.  
   — bromid 204.  
   — butyrat 440.  
   — chlorid 204.  
   — diphenylmethyleninden  
     367.  
   — hydrinden 337.  
   — inden 342.  
   — isopropylideninden 347.  
 Anol 280.  
 Anthrahydrochinon-diacetat  
   504.  
   — diäthyläther 504.  
   — dimethyläther 504.  
   — methylätheracetat 504.  
 Anthranol 339.  
 Anthranylacetat 339.  
 Anthrapinakon 529.  
 Anthrol 339.  
 Arbutin 416.  
 Aristol 264.  
 Arsensäuretrisdioxyphenyl-  
   ester 540.  
 Asaron 555.  
 Asarondibromid 553.  
 Asparagindithiocarbonsäure-  
   benzylester 229.  
 Azido-anisol 142.  
   — hydrochinon 419.  
   — methoxytoluol 181, 195,  
     207.  
 B.  
 Balanophorin 304.  
 Benzaurin 566.  
 Benzhydrol 325.  
 Benzhydroläther 326.  
 Benzhydryl-acetat 326.  
   — anisalinden 367.  
   — mercaptan 327.  
   — methoxybenzalinden 367.  
   — naphthol 362.  
   — phenol 348.  
 Benzo-cycloheptenol 293.  
   — fluorenol 348.  
   — fluorenylacetat 348.  
   — fulvanol 300.  
 Benzolsulfonyl- s. Phenyl-  
   sulfon-  
 Benz-pinakolinalkohol 364.  
   — pinakon 522.  
   — pinakondiphenyläther 522.  
 Benzyl-acetat 220.  
   — acetoxynaphthylsulfid  
     479.  
   — acetoxynaphthylsulfon  
     479.  
   — ätherglykolsäureäthyl-  
     ester 221.  
   — alkohol 217.  
   — anisalinden 363.  
   — bromacetat 220.  
   — capronat 220.  
   — carbäthoxyoxynaphthyl-  
     sulfid 477, 479.  
   — carbäthoxyoxynaphthyl-  
     sulfon 477, 479.  
   — carbinol 237.  
   — cyclohexandiol 467.  
   — cyclohexanol 296.  
   — dihydroanthranol 359.  
   — diphenylencarbinol 358.  
   — disulfid 230.  
   — formiat 220.  
   — hydroxylamin 222.  
   — isothioharnstoff 228.  
   — isovalerianat 220.  
   — menthanol 298.  
   — mercaptan 224.  
   — mercaptoacetaldehyd-  
     diäthylacetat 228.  
   — methoxybenzalinden 363.  
   — naphthyläther 313.  
   — oleat 221.  
 Benzyloxybenzyl-mercapto-  
   toluol 434.  
   — sulfontoluol 434.  
   — sulfoxydtoluol 434.



- Benzyloxy-essigsäureäthyl-  
 ester 221.  
 — naphthylsulfid 475, 478.  
 — naphthylsulfon 475, 478.  
 — triphenylmethan 350.  
 — urethan 222.  
 Benzyl-phenol 324.  
 — phosphat 221.  
 — propionat 220.  
 — propylalkohol 259.  
 — rhodanid 228.  
 — stearat 221.  
 — thiokohlensäuredisulfid  
 221.  
 — thioschwefelsäure 230.  
 — triphenylmethyläther 350.  
 — xanthogensäure 221.  
 Bernsteinöl, Alkohol  $C_{10}H_{18}O$   
 aus — 54.  
 Bernsteinsäure-bisnitrobenzyl-  
 ester 223.  
 — dimenthylester 23.  
 — menthylester 23, 28, 29.  
 — neomenthylester 29.  
 Betulol 275.  
 Bicyclodecanol 44.  
 Bis- s. a. Di-  
 Bisacetoxymethylphenylsul-  
 fon 430, 438, 439.  
 Bisacetylnaphthyl-äthan  
 520.  
 — disulfid 477, 479, 481.  
 — sulfid 473.  
 — sulfon 473.  
 Bisacetoxyltriphenylmethyl-  
 äther 511.  
 — peroxyd 512.  
 Bisacetylmercapto-äthylbenz-  
 zol 441.  
 — dimethylbenzol 445, 446.  
 Bisäthoxyphenyl-ditellur-  
 pentasulfid 425.  
 — ditellurtrisulfid 425.  
 — phenylmercaptophenyl-  
 sulfoniumhydroxyd 426.  
 — sulfondiphenyldisulfid 397.  
 — tellurid 398, 424.  
 — telluroxyd 398, 424.  
 Bisäthyl-mercaptobenzol 409.  
 — mercaptodiphenyl 487.  
 — sulfonbenzol 409.  
 — sulfoxymbenzol 409.  
 Bisbenzofluorenyläther 348.  
 Bisbenzylmercapto-acetylen  
 227.  
 — äthan 226, 227.  
 — äthylen 227.  
 — äthylendibromid 228.  
 — benzol 409, 422.  
 — diphenyl 487.  
 — methan 227.  
 — propan 227.  
 Bisbenzylselenoäthan 233.  
 Bisbenzylsulfon-äthan 227.  
 — benzol 409, 423.  
 — methan 227.  
 — propan 228.  
 Bisbenzylsulfoxyd-äthan 227.  
 — benzol 409, 422.  
 — methan 227.  
 — propan 228.  
 Bisbenzylxanthogen 221.  
 Bisbornylxanthogen 50.  
 Bisbrom-methoxymethoxy-  
 äthoxyphenylsulfon-  
 phenyldisulfid 544.  
 — methylphenylcarbonat 190.  
 Bisbromoxy-methylphenyl-  
 disulfid 431, 435.  
 — methylphenylpropan 495.  
 — naphthyläthan 520.  
 — phenylsulfid 407.  
 Bisbromphenyl-äther 105.  
 — carbinol 327.  
 — telluriddibromid 168.  
 — telluroxyd 168.  
 Bisbutylphenylcarbonat 259.  
 Biscamphenylidenäthyläther  
 64.  
 Biscarbäthoxymercapto-  
 äthylbenzol 441.  
 Biscarbäthoxyoxy-dimethyl-  
 diphenyldisulfid 435.  
 — dinaphthyldisulfid 477,  
 479, 482.  
 — methylphenyldisulfid 435.  
 — methyltriphenylmethyl-  
 peroxyd 514.  
 — naphthyldisulfid 477, 479,  
 482.  
 — triphenylmethyläther 512.  
 — triphenylmethylperoxyd  
 512.  
 Biscarbomethoxymercapto-  
 äthylbenzol 441.  
 Biscarbophenoxyaminopentan  
 89.  
 Biscarboxymethylmercapto-  
 äthylbenzol 441.  
 Bischlor-acetoxynaphthalin  
 478.  
 — äthoxyphenylsulfoxyd 397.  
 — benzyläther 222.  
 — bischlorphenylpentadienyl-  
 äther 345.  
 — diphenylpentadienyläther  
 343, 344.  
 — mercaptodiphenyl 488.  
 — methoxyphenylsulfid 397.  
 — methylphenylcarbonat  
 174, 188.  
 — naphthyldisulfid 318.  
 — naphthyldisulfoxyd 318.  
 — nitrooxyphenylsulfoxyd  
 397.  
 Bischlor-nitrophenylschwefel-  
 oxyd 162.  
 — oxynaphthylsulfid 474.  
 Bischloroxyphenyl-sulfid 396.  
 — sulfoxyd 396, 422.  
 — trisulfid 397.  
 Bischlorphenyl-äther 101.  
 — allyläther 283.  
 — bromphenylcarbinol 351,  
 352.  
 — carbinol 327.  
 — ditolyläthylenglykol 525.  
 — sulfit 102.  
 — telluriddibromid 168.  
 — telluroxyd 168.  
 Bisdibromoxymethylphenyl-  
 disulfid 436.  
 — sulfon 430.  
 Bisdibromphenyläther 106.  
 Bisdichlor-methylphenyl-  
 carbonat 174, 204.  
 — phenylcarbinol 327.  
 — vinylphenyläther 278.  
 Bisdimethoxyphenylsulfoxyd  
 544.  
 Bisdimethylphenyl-disulfoxyd  
 247.  
 — tellurid 242, 247.  
 — telluroxyd 243, 247.  
 Bisdinaphthylmethyläther  
 360.  
 Bisdinistro-methylphenylsul-  
 fonäthan 215.  
 — naphthyldisulfid 310.  
 — naphthylsulfid 310.  
 — oxyphenylpentan 494.  
 — phenyläther 126.  
 Bis-dioxynaphthylsulfid 558.  
 — diphenoxycarboxyacetyl-  
 harstoff 91.  
 — diphenylnaphthylmethyl-  
 peroxyd 363.  
 — diphenylcarbinol 364.  
 — fenchylxanthogen 46.  
 — hydrindyläther 286.  
 Bisisoeugenol-äthyläther 460.  
 — methyläther 460.  
 — propyläther 460.  
 Bismenthylxanthogen 25, 28.  
 Bismethoxybenzhydriyläther  
 489.  
 Bismethoxymethylphenyl-  
 disulfid 435.  
 — disulfoxyd 435.  
 — sulfoxyd 434.  
 Bismethoxynaphthyl-methan  
 519.  
 — sulfid 473.  
 — sulfon 473.  
 Bismethoxyphenyl-benzyl-  
 carbinol 566.  
 — butadiin 509.  
 — diacetylen 509.

**Bismethoxyphenyl-difluoren-yl** 532.  
 — ditellurtrisulfid 425.  
 — fluorenylperoxyd 518.  
 — phosphorsäure 388.  
 — phosphorsäurechlorid 388.  
 — sulfoxyd 420.  
 — tellurid 412, 423.  
 — telluroxyd 412, 424.  
**Bismethoxytriphenylmethyl-äther** 511.  
**Bismethylbenzhydryläther** 330.  
**Bismethylmercapto-äthylbenzol** 441.  
 — benzol 397, 408.  
 — bisacetylmercaptobenzol 571.  
 — biscarboxymethylmercaptobenzol 571.  
 — bistrinitrophenylmercaptobenzol 571.  
 — dimethylbenzol 444, 445, 446; Tetrabromid 445.  
 — diphenyl 486.  
**Bismethyl-sulfonbenzol** 408.  
 — sulfondimethylbenzol 445.  
 — sulfoxydbenzol 408.  
 — sulfoxyddimethylbenzol 445.  
**Bisnaphthyl-mercaptobenzol** 423.  
 — methyläther 320.  
**Bisnitrobenzyl-diselenid** 233.  
 — disulfid 231, 232.  
 — disulfoxyd 231.  
 — fumarat 224.  
 — maleinat 224.  
 — malonat 223.  
 — oxalat 223.  
 — succinat 223.  
 — sulfid 231.  
 — sulfoxyd 231.  
 — tartrat 224.  
**Bisnitro-methylphenylsulfon-äthan** 215.  
 — naphthylsulfid 309.  
 — oxymethylphenylsulfid 437.  
 — oxymethylphenylsulfoxyd 437.  
**Bisnitrophenyl-äther** 119.  
 — carbonat 120.  
 — mercaptoacetylen 155.  
 — mercaptoäthan 154, 159.  
 — mercaptoäthylen 155, 159.  
 — oxalat 115.  
 — phosphat 121.  
 — schwefeloxyd 157, 160.  
 — sulfid 121.  
 — sulfonäthan 155.  
 — sulfoxydäthan 154.

**Bisoxo-äthylphenanthren** 508.  
 — anthranyl, Diacetat 530.  
 — anthrylmetan 530.  
**Bisoxylbenzhydryl-acetylen** 528.  
 — benzol 530, 531.  
 — diphenyl 532.  
**Bisoxylbenzylhydrindenspiran** 529.  
 — bornylacetylen 468.  
 — cycloheptylacetylen 455.  
 — cyclohexylacetylen 455.  
 — isopropylbenzol 454.  
**Bisoxymethyl-benzylbenzol** 517.  
 — cyclobutan 370.  
 — cyclohexylacetylen 455.  
 — cyclopropan 370.  
 — hydrinden 467.  
 — isopropenylcyclohexenylacetylen 497.  
 — isopropylcyclohexylacetylen 457.  
**Bisoxymethylphenyl-propan** 495.  
 — sulfid 428, 434.  
 — sulfon 430, 438.  
 — sulfon, Dibromderivat u. Dinitroderivat 438, 439.  
 — sulfoxyd 434.  
**Bisoxynaphthyl-äthan** 520.  
 — disulfid 474, 477, 479, 481.  
 — methan 519.  
 — oxydinaphthylsulfid 474.  
 — sulfid 469, 470.  
 — sulfon 472.  
 — sulfoxyd 472.  
**Bisoxylphenanthrylsulfid** 506.  
 — phenoxypropyläther 86.  
 — phenoxypropylamin 92.  
**Bisoxylphenyl-äthan** 491.  
 — cyclohexan 503.  
 — disulfid 407.  
 — hydrindenspiran 529.  
 — pentan 494.  
 — propan 493.  
 — propylen, Diäthyläther 501.  
 — sulfid 407.  
 — sulfon 396, 407.  
**Bispentabromphenyläther** 108.  
**Bisphenoxy-äthylcyanamid** 91.  
 — äthylmalonsäurediäthylester 90.  
 — propylcyanamid 92.  
**Bisphenyl-acetylenylcarbinol** 348.  
 — butyläther 257.  
 — butylcarbinol 333.  
 — diphenylenmethylperoxyd 357.

**Bisphenyl-fluorenyläther** 357.  
 — fluorenylperoxyd 357.  
 — mercaptobenzol 422.  
 — mercaptoessigsäure 148.  
 — naphthylidiphenylmethylperoxyd 367.  
 — propyläther 250.  
 — sulfonocyclopentan 370.  
 — sulfonmenthan 375.  
 — sulfoxymethan 145.  
 — thioessigsäure 148.  
**Bistolyl-mercaptoäthan** 209.  
 — mercaptobenzol 422.  
 — mercaptopropan 209.  
 — sulfonäthan 209.  
 — sulfonpropan 209, 210.  
 — sulfoxydäthan 209.  
 — sulfoxydpropan 210.  
**Bistribromphenylsulfid** 108.  
**Bistrichlor-methylmercapto-benzol** 409, 423.  
 — methylphenylcarbonat 189.  
 — phenylsulfid 104.  
**Bistrimethyl-benzyläther** 268.  
 — phenyltellurid 256.  
 — phenyltelluroxyd 257.  
**Bistrinitrophenylmercapto-äthylbenzol** 441.  
 — dimethylbenzol 445, 446.  
**Bistriphenylmethyl-äther** 350.  
 — carbonat 350.  
 — disulfid 353.  
 — peroxyd 350.  
 — sulfat 351.  
 — sulfid 353.  
**Bistridiphenylmethylperoxyd** 369.  
**Borneol** 47.  
**Borneolglucurbinsäure** 49, 50.  
**Bornyl-acetat** 49.  
 — glucosid 49.  
 — isovalerianat 49.  
 — jodid, Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  aus — 54.  
 — schwefelsäure 51.  
 — xanthogensäure 49.  
**Bornylxanthogensäure-äthylester** 49.  
 — methylester 49, 50.  
 — thioanhydrid 50.  
 — triphenylmethylester 353.  
**Brenzcatechin** 378.  
**Brenzcatechin-äthyläther** 384.  
 — bischloracetat 385.  
 — borsäure 380.  
 — diacetat 385.  
 — diäthyläther 384.  
 — dimethyläther 383.  
 — essigsäure 387.  
 — methyläther 382.  
**Brenzcatechinmethyläther-äthyläther** 384.  
 — allyläther 384.

- Brenzcatechinmethylläther-bromacetat 385.  
 — bromäthylläther 384.  
 — brombutyrat 385.  
 — bromisovalerianat 385.  
 — carbonsäureäthylester 386.  
 — carbonsäuremethylester 386.  
 — chloracetat 385.  
 — chloroxypropyläther 385.  
 — diäthylaminoäthylläther 387.  
 — jodacetat 385.  
 — jodbutyrat 385.  
 — jodisovalerianat 385.  
 — oxyäthylläther 384.  
 — oxydimethylaminopropyläther 387.  
 — phenylläther 384.  
 — propionsäure 387.  
 — vinyläther 384.  
 Brenzcatechin-molybdänsäure 381.  
 — oxysulfopropyläther 387.  
 — phenylläther 384.  
 Brenztraubensäure-camphe-nylidenäthylestersemi-carbazon 64.  
 — menthylester 26.  
 Bromacetoxy-acetylmercapto-  
 toluol 431.  
 — dibromacetoxyethylphenylpropylen 466.  
 — dibromoxymethylphenylpropylen 465.  
 — methylmercaptotoluol 431, 435.  
 — methylpentabromisopropylbenzol 261.  
 — methyltetrabromisopropylbenzol 261.  
 — phenanthren 341.  
 — phenyljodidchlorid 111.  
 Bromäthoxy-äthylbenzol 237.  
 — dibromoxymethylphenylpropylen 465.  
 — toluol 176.  
 — triphenylmethan 351.  
 Bromäthyl-bromphenylläther 105.  
 — naphthylläther 307, 313.  
 — phenylläther 81.  
 — tetrabrommethylphenylläther 205.  
 — tolylläther 186.  
 — tribrommethylphenylläther 204.  
 — trichlorphenylläther 104.  
 Brom-allylphenylläther 83.  
 — allyltolylläther 200.  
 — anisol 105.  
 — benzhydrol 327.  
 — benzyltriphenylcarbinol 364.  
 Brombernsteinsäure-bisnitrobenzylester 223.  
 — methylestermenthylester 23.  
 Brom-bisäthoxyphenylpropylen 501.  
 — bisisoeugenoläthylläther 460.  
 — bismethylmercaptodimethylbenzol 445.  
 Brombrenzcatechin-dimethyläther 390.  
 — methyläther 390.  
 — methylätheracetat 390.  
 — methylätheräthylläther 390.  
 Brom-brommethoxybenzylinden 342.  
 — bromphenoxyäthan 105.  
 — buttersäurementhylester 22.  
 — buttersäuretolylester 201.  
 — butylphenylläther 82.  
 — capronsäurementhylester 22.  
 Bromcarbäthoxyoxymethylmercaptanaphthalin 477.  
 — sulfoxydnaphthalin 480.  
 Bromcyclohexanpentol 585; Pentacetat 585.  
 Bromdiacetoxy-pentadecylbenzol 456.  
 — pentanthren 497.  
 Bromdiäthyl-acetylcarbamidsäurephenylester 88.  
 — essigsäurebornylester 50.  
 — essigsäurementhylester 22.  
 Bromdimethoxy-benzylalkohol 551.  
 — benzylchlorid 433.  
 — naphthalin 478.  
 — phenyläthylalkohol 552.  
 — styrol 458.  
 — toluol 433.  
 — triphenylcarbinol 565.  
 — triphenylmethan 510.  
 — vinylbenzol 458.  
 Bromdimethyldiphenylläther 176, 190, 204.  
 Bromdinitro-acetoxytoluol 181.  
 — äthoxytoluol 194.  
 — brenzcatechindimethyläther 395.  
 — brenzcatechinmethylläther 395.  
 — guajacol 395.  
 — kresol 181, 194.  
 — methylphenylacetat 181.  
 — oxytoluol 181, 194.  
 — phenol 128, 129.  
 — phenylacetat 128, 129.  
 — phenylbenzylsulfid 225.  
 — resorcin 405.  
 — resorciindiacetat 405.  
 Bromdinitroveratrol 395.  
 Bromdioxy-methoxytriphenylmethan 566.  
 — phenanthren 506.  
 — toluol 432.  
 — triphenylmethan 512.  
 Bromdiphenyl-äther 105.  
 — äthoxyphenylläthylen 358.  
 — sulfid 151.  
 — sulfon 151.  
 Brom-dipropylessigsäurementhylester 23.  
 — dithioresorciessigsäure 411.  
 — ditolylläther 176, 190, 204.  
 Bromessigsäure-benzylester 220.  
 — menthylester 22.  
 — nitrobenzylester 223.  
 — nitrophenylester 115.  
 — phenylester 87.  
 — tribrommethylphenylester 204.  
 Brom-guajacol 390.  
 — hydrochinondimethyläther 417.  
 — isobuttersäuretolylester 201.  
 — isovaleriansäuresantalyester 275.  
 Bromisovalerylcarbamidsäure-bornylester 51.  
 — isobornylester 52.  
 — menthylester 24.  
 — thymylester 265.  
 Brom-jodnitrophenol 124.  
 — jodosophenol 111.  
 — jodosophenylacetat 111.  
 — jodoxymethylinden 300.  
 — jodphenol 110.  
 — jodphenylacetat 111.  
 — kresol 176, 190.  
 — mercaptotoluol 212.  
 Brommethoxy-äthylbenzol 237.  
 — benzhydrol 489.  
 — bismethoxyphenylpentadien 563.  
 — bismethoxyphenylpropylen 562.  
 — cymol 267.  
 — dibromacetoxyphenylpropylen 464.  
 Brommethoxydibromoxymethylphenylpropylen 465.  
 — phenylpropylen 464.  
 Brommethoxymethyl-isopropylbenzol 267.  
 — mercaptotoluol 435.  
 — mercaptotoluol, Dibromid 435.  
 — sulfoxydtoluol 435.  
 Brommethoxy-styrol 278.  
 — toluol 176, 190, 191, 204.

- Brommethoxyvinylbenzol** 278.  
**Brommethyl-dimethoxyphenylcarbinol** 552.  
 — **diphenylsulfid** 208.  
 — **diphenylsulfon** 208.  
 — **mercaptotoluol** 212.  
 — **naphthol** 320.  
 — **phenoxyessigsäure** 190.  
**Brom-myristinsäurementhyl-ester** 23.  
 — **naphthochinonmethid** 320.  
 — **naphthol** 315.  
**Bromnaphthyl-acetoxynaphthyläther** 469.  
 — **oxyacetoxynaphthalin** 469.  
 — **oxynaphthyläther** 468.  
**Bromnitro-acetoxytoluol** 179.  
 — **äthoxynaphthalin** 316.  
 — **äthoxytoluol** 193.  
 — **brenzcatechin** 393.  
 — **brenzcatechindimethyläther** 392, 393.  
 — **brenzcatechinmethyläther** 392, 393.  
 — **guajacol** 392, 393.  
 — **kresol** 179, 192, 206.  
 — **methoxynaphthalin** 316.  
**Bromnitromethyl-diphenyläther** 200.  
 — **phenoxyessigsäure** 193.  
 — **phenylacetat** 179.  
**Bromnitro-naphthol** 316.  
 — **oxynaphthalin** 316.  
 — **oxytoluol** 179, 192, 206.  
 — **phenol** 123.  
 — **phenylacetat** 123.  
 — **thioanisol** 162.  
 — **veratrol** 392, 393.  
**Bromoxodihydrophenanthren** 340.  
**Bromoxy-allylbenzol** 282, 283.  
 — **bismethoxyphenylpropylen** 562.  
 — **cymol** 267.  
 — **dibromoxymethylphenylpropylen** 465.  
 — **dibromoxyphenylpropylen** 464.  
**Bromoxydimethoxy-äthylbenzol** 552.  
 — **phenylpropan** 553.  
 — **propylbenzol** 553.  
 — **triphenylmethan** 565.  
**Bromoxy-dimethylbenzol** 239, 240, 242, 244, 245, 248.  
 — **hydrinden** 286.  
 — **hydrochinontrimethyläther** 542.  
 — **mercaptotoluol** 430, 435.  
**Bromoxymethoxy-diphenylmethan** 489.  
 — **toluol** 433.  
 — **triphenylcarbinol** 566.  
**Bromoxymethyl-allylbenzol** 287.  
 — **isopropenylbenzol** 288.  
 — **isopropylbenzol** 267.  
 — **mercaptotoluol** 430, 435.  
 — **naphthalin** 320.  
 — **sulfontoluol** 430.  
 — **sulfoxydtoluol** 430.  
 — **tetrabromisopropylbenzol** 261.  
 — **thiophenol** 430, 435.  
 — **triphenylcarbinol** 515.  
**Bromoxy-naphthalin** 315.  
 — **phenanthren** 340.  
 — **phenoxypropan** 85.  
 — **phenyljodidchlorid** 111.  
 — **phenylpropylen** 283.  
 — **tetrahydronaphthalin** 291.  
 — **toluol** 176, 190.  
 — **triphenylcarbinol** 512.  
 — **triphenylmethan** 351.  
**Brom-palmitinsäurementhyl-ester** 23.  
 — **phenetol** 105.  
 — **phenol** 104, 105.  
 — **phenoxypropylen** 83.  
**Bromphenyl-äthoxyphenylpropylen** 337.  
 — **bromdiphenyltelluridibromid** 324.  
 — **mercaptan** 150.  
 — **mercaptoacetaminopropionsäure** 152.  
 — **mercaptursäure** 152.  
 — **methoxyphenylpropylen** 337.  
 — **naphthylsulfid** 309, 317.  
**Bromphenylsulfon-dichlor-essigsäurenitril** 151.  
 — **propionsäureamid** 152.  
 — **propionsäureamidoxim** 152.  
 — **propionsäurenitril** 152.  
 — **thiopropionsäureamid** 152.  
**Bromphenyltolyl-sulfid** 208.  
 — **sulfon** 208.  
**Brompropionsäure-menthyl-ester** 22.  
 — **phenylester** 87.  
 — **tolylester** 201.  
**Brom-propylenglykolphenyläther** 85.  
 — **propyloxyäthylpropylbenzol** 274.  
 — **tetrabromoxyphenylpropylen** 285.  
 — **tetrahydronaphthol** 291.  
 — **thioanisol** 151.  
 — **thiokresol** 212.  
 — **thiophenol** 150.  
 — **thioresorcinmethyläther** 408.  
 — **thymol** 267.  
 — **triacetoxynaphthalin** 557.  
**Brom-tribromoxyphe-nylpropylen** 285.  
 — **trichlorphenoxyäthan** 104.  
 — **trijodnitroanisol** 125.  
 — **trijodnitrophenetol** 125.  
 — **trimethoxyäthylbenzol** 552.  
 — **trinitroanisol** 141.  
 — **triphenylcarbinol** 351.  
 — **valeriansäurementhylester** 22.  
 — **veratrol** 390.  
 — **xylene** 239, 240, 242, 244, 245, 248.  
**Butenylphenylcarbinol** 293.  
**Buttersäure-menthylester** 22.  
 — **nitrobenzylester** 223.  
**Butyl-benzhydryläther** 326.  
 — **cyclohexanol** 18.  
 — **cyclopropylcarbinol** 14.  
 — **diphenylcarbinol** 332.  
 — **diphenylphosphit** 94.  
 — **phenol** 259.  
**Butylphenyläther** 82.  
 — **äthoxyphenylcarbinol** 495.  
 — **benzylcarbinol** 333.  
 — **carbinol** 269, 270.  
 — **methoxyphenylcarbinol** 495.

## C.

- Cadinol** 66.  
**Calamenenol** 274.  
**Calmuswurzöl, Alkohol**  $C_{15}H_{24}O$  aus — 275.  
**Camphanol** 47, 53.  
**Camphen, flüssiges** 49.  
**Camphen-glykol** 377.  
 — **glykolchlorhydrin** 52.  
 — **hydrat** 53.  
**Camphenilanol** 54.  
**Camphenilol** 37.  
**Camphenilonpinakon** 455.  
**Camphenilylxanthogensäure-methylester** 37.  
**Camphennitrosit** 52.  
**Camphenylidenäthylalkohol** 64.  
**Campholalkohol** 31.  
**Cantharenol** 36.  
**Capronsäurebenzylester** 220.  
**Carbäthoxy-äthylidiphenyltelluroniumhydroxyd** 167.  
 — **isopropylidiphenyltelluroniumhydroxyd** 167.  
 — **methylidiphenyltelluroniumhydroxyd** 167.  
 — **methyliditolyltelluroniumhydroxyd** 217.  
**Carbäthoxyoxy- s. a. Kohlen-säureäthylester-.**  
**Carbäthoxyoxyacetylmerecaptonaphthalin** 477, 479, 481.

- Carbäthoxyoxy-benzyl-  
 mercaptonaphthalin 477,  
 479.  
 — benzylsulfonnaphthalin  
 477, 479.  
 — mercaptonaphthalin 476,  
 479, 481.  
 — methylmercaptonaph-  
 thalin 476, 479, 481.  
 — methylsulfonnaphthalin  
 476, 479, 481.  
 — methylsulfontoluol 435.  
 — methyltriphenylcarbinol  
 514, 515.  
 — methyltriphenylchlor-  
 methan 355.  
 — triphenylcarbinol 512.  
 — triphenylchlormethan 349.  
 Carbäthoxypropyldiphenyltel-  
 luroniumhydroxyd 167.  
 Carbamidsäure-allylphenyl-  
 ester 288.  
 — amyphenylester 269.  
 — benzylphenylester 325.  
 — butylphenylester 259.  
 — chlormethylphenoxy-  
 äthylester 188, 203.  
 — chlorthoxyäthylester  
 99.  
 — diphenoxisopropylester  
 86.  
 — isopropylphenylester 253.  
 — kresoxyäthylester 171, 186,  
 201.  
 — menthylester 24.  
 — methoxyphenoxyäthyl-  
 ester 385.  
 — oxyphenoxisopropylester  
 86.  
 — oxyphenoxypylester 86.  
 — phenäthylester 238.  
 — phenoxyäthylester 84.  
 — phenylester 88.  
 Carbaminyl-dithiocarbazin-  
 säurebenzylester 229.  
 — dithiocarbazinsäurenitro-  
 benzylester 231.  
 — oxyäthylchlormethylphe-  
 nyläther 188, 203.  
 Carbonsäure 70.  
 Carbomethoxy-äthylidiphenyl-  
 telluroniumhydroxyd  
 167.  
 — isopropyldiphenyltelluro-  
 niumhydroxyd 167.  
 — methylidiphenyltelluro-  
 niumhydroxyd 167.  
 — methyliditolyltelluronium-  
 hydroxyd 217.  
 — oxymethyltriphenylcarbi-  
 nol 514.  
 Carboxy-äthylidiphenyltelluro-  
 niumhydroxyd 167.  
 — methylidiphenyltelluro-  
 niumhydroxyd 167.  
 Carboxy-methylpseudocumyl-  
 sulfid 255.  
 — propyldiphenyltelluro-  
 niumhydroxyd 167.  
 Carvacrol 261.  
 Carvacrol-äthyläther 262.  
 — methyläther 262.  
 Carvacrylglucosid 263.  
 Carvenol 42.  
 Carveol 61.  
 Carvomenthol 19.  
 Carvonborneol 63.  
 Caryophyllen, Alkohol  
 $C_{15}H_{26}O$  aus — 31.  
 Caryophyllenhydrat 68.  
 Caryoterpil 377.  
 Cederncampher 67.  
 Cedrenol 274.  
 Cedrol 67.  
 Cedron 554.  
 Cetyl-phenetol 276.  
 — phenol 276.  
 Chavibetol 462.  
 Chavicol 283.  
 Chavicolmethyläther 283.  
 Chinit 370.  
 Chloracetoxy- s. a. Chloressig-  
 säure-.  
 Chloracetoxy-benzhydriyl-  
 naphthalin 362.  
 — dimethylbenzol 244.  
 — diphenylpentadien 344.  
 — phenyljodidchlorid 110.  
 — trimethylbenzol 256.  
 — triphenylmethan 349.  
 Chloräthoxy-äthylbenzol 235.  
 — allylbenzol 283.  
 — methylbenzol 174.  
 — phenylpropylen 283.  
 — toluol 174.  
 — triphenylmethan 351.  
 Chloräthylphenyläther 81.  
 Chloral-bornylurethan 51.  
 — mentholurethan 24.  
 Chlorameisensäure-methoxy-  
 allylphenylester 463.  
 — methoxyphenylester 386.  
 — methoxypropenylphenyl-  
 ester 460.  
 — naphthylester 313.  
 — phenylester 88.  
 — thymylester 265.  
 Chlor-anisol 99, 100, 101.  
 — benzhydrol 327.  
 — benzhydriynaphthol 362.  
 — benzylalkohol 222.  
 — bisacetylmercaptobenzol  
 410.  
 — bisäthoxyphenyläthylen  
 499.  
 — biscalbäthoxymercapto-  
 benzol 410.  
 — biscalboxymethylmercap-  
 tobenzol 410.  
 Chlor-bismethoxyphenyl-  
 äthylen 499.  
 — bismethylmercaptobenzol  
 410.  
 — bistrinitrophenylmercapto-  
 benzol 410.  
 — brenzcatechin 388, 389.  
 Chlorbrenzcatechin-diacetat  
 389.  
 — methyläther 389.  
 — methylätheracetat 389.  
 — methylätheräthyläther  
 389.  
 Chlorbrom-acetoxyphenan-  
 thren 341.  
 — bismethoxyphenylpro-  
 pylen 500.  
 — dimethoxytoluol 433.  
 — dioxytoluol 429.  
 — diphenylsulfon 151.  
 — jodosophenol 111.  
 — jodphenol 111.  
 — kresol 191.  
 — nitrokresol 193.  
 — nitroxytoluol 193.  
 — oxodihydrophenanthren  
 341.  
 — oxyphenanthren 341.  
 — oxyphenyljodidchlorid  
 111.  
 — oxytoluol 191.  
 — oxytriphenylmethan 351.  
 — triphenylcarbinol 351.  
 Chlorcamphanol 52.  
 Chlorcarbäthoxyoxy-methyl-  
 triphenylmethan 355.  
 — triphenylmethan 349.  
 Chlor-chlorphenyläthylalko-  
 hol 236.  
 — cyclohexanpentol 584;  
 Acetat 584.  
 — diäthoxyäthylbenzol 444.  
 — dibromkresol 191.  
 — dibromoxytoluol 191.  
 — dibromphenetol 107.  
 — dibromphenol 107.  
 — diiodphenol 111, 112.  
 — diiodphenylacetat 112.  
 — dimercaptobenzol 410.  
 Chlordimethoxy-äthylbenzol  
 442.  
 — dimethoxybenzylinden  
 580.  
 — toluol 426, 432.  
 — triphenylcarbinol 565.  
 — triphenylmethan 510.  
 Chlordimethyl-dichlormethyl-  
 cyclohexadienol 60.  
 — diphenyläther 174, 188,  
 203.  
 — phenylthioglykolsäure 247.  
 Chlor-dinaphthylloxynaph-  
 thylmethan 368.  
 — dinitroacetoxytoluol 181.

Chlordinitro-anisol 128.  
 — diphenyläther 128.  
 — kresol 180, 181, 194.  
 — methylphenylacetat 181.  
 — oxytoluol 180, 181, 194.  
 — phenol 128.  
 — phenylacetat 128.  
 Chlordioxy-dimethylbenzol 446.  
 — dimethyltriphenylmethan 516.  
 — methoxytriphenylmethan 566.  
 — toluol 426, 429, 438.  
 — triphenylmethan 512.  
 Chlor-diphenyläther 101.  
 — diphenylsulfon 149, 150.  
 — dithioresorcin 410.  
 Chlordithioresorcin-carbonsäureäthylester 410.  
 — diacetat 410.  
 — dicarbonsäurediäthylester 410.  
 — diessigsäure 410.  
 — dimethyläther 410.  
 — dipikryläther 410.  
 Chlorditolyläther 174, 188, 203.  
 Chloressigsäure-chlorphenyl-ester 101.  
 — dimethylphenylester 244.  
 — kresoxyäthylamid 172.  
 — menthylester 21.  
 — nitrophenylester 115.  
 — phenylester 87.  
 — thymylester 265.  
 — toylester 172.  
 Chlor-fumarsäurebisnitrobenzylester 224.  
 — guajacol 389.  
 — hydrochinon 417.  
 — hydrochinonacetat 417.  
 — isoborneol 52.  
 Chlorjod-acetoxyphehyljodid-chlorid 112.  
 — brenzcatechindimethyl-äther 391.  
 — jodosophenol 112.  
 — jodosophenylacetat 112.  
 — nitrophenol 124.  
 Chlorjodoso-phenol 109.  
 — phenylacetat 110.  
 Chlorjod-oxyphehyljodid-chlorid 112.  
 — phenol 109.  
 — phenylacetat 110.  
 — veratrol 391.  
 Chlor-kresol 173, 174, 187.  
 — menthandiol 374, 375.  
 — mercaptocarbäthoxymercaptobenzol 410.  
 Chlormethoxy-äthoxytoluol 432.  
 — äthylbenzol 235.  
 — allylbenzol 283.  
 — benzylcyclohexan 296.

Chlormethoxy-bischlorphenyl-pentadien 344.  
 — bischlorphenylpropylen 337.  
 — bismethoxyphenylpentadien 563.  
 — bismethoxyphenylpropylen 561.  
 — diphenylnonatetraen 355.  
 — diphenylpentadien 343.  
 — methylnaphthalin 320.  
 Chlormethoxyphenyl-dibenzylpropan 356.  
 — fluoren 358.  
 — propan 250.  
 — propylen 281, 283.  
 Chlormethoxy-propenylbenzol 281.  
 — propylbenzol 250.  
 — styrol 278.  
 — toluol 189, 204.  
 — triphenylmethan 349.  
 — vinylbenzol 278.  
 Chlormethyl-benzhydrol 330.  
 — chlorphenylcarbinol 236.  
 — menthyläther 21.  
 — oxyisopropylcyclohexanol 374, 375.  
 — phenoxyessigsäure 188.  
 — phenoxyessigsäureäthylester 189.  
 — phenoxyessigsäuremethyl-ester 189.  
 Chlormethylphenyl-carbinol 236.  
 — carbonat 88.  
 — sulfoxydessigsäure 182.  
 — thioglykolsäure 181, 195.  
 Chlornaphthalinsulfensäure-anhydrid 318.  
 — methylester 318.  
 Chlor-naphthol 308, 315.  
 — naphtholmethyläther 315.  
 Chlornaphthyl-acetonylsulfid 318.  
 — acetoxynaphthylsulfid 473, 476.  
 — chlormercaptan 318.  
 — mercaptoacetan 318.  
 — oxynaphthylsulfid 469, 476.  
 — rhodanid 318.  
 — schwefelamid 318.  
 — schwefelchlorid 318.  
 — schwefeldimethylamid 319.  
 — schwefelmethylamid 319.  
 — thiohydroxylamin 318.  
 Chlornitro-acetoxytoluol 178, 179, 206.  
 — anisol 122.  
 — benzolsulfensäure 162.  
 Chlornitrobenzolsulfensäure-äthylester 161.  
 — anhydrid 162.  
 — methylester 161.

Chlornitrobenzolsulfensäure-phenylester 162.  
 Chlornitro-brenzcatechinmethyläther 392.  
 — dimethoxytoluol 433.  
 — dioxytoluol 427.  
 — guajacol 392.  
 — kresol 178, 179, 192.  
 — methoxytoluol 179, 206.  
 — methylphenoxyessigsäure 192.  
 — methylphenylacetat 178, 179.  
 — oxycymol 267.  
 — oxydiphenylsulfid 420.  
 — oxymethylisopropylbenzol 267.  
 — oxytoluol 178, 179, 192.  
 — phenol 122.  
 Chlornitrophenyl-brommercaptan 162.  
 — chlormercaptan 162.  
 — mercaptoacetessigsäure-äthylester 161.  
 — mercaptoacetan 161.  
 — mercaptoacetylacetan 161.  
 — oxynaphthylsulfid 469, 475.  
 — rhodanid 161.  
 — schwefelamid 162.  
 — schwefelbromid 162.  
 — schwefelchlorid 162.  
 — schwefelhydroxyd, Äthylester 161, Methylester 161, Phenylester 162.  
 — sulfoxydacetessigsäure-äthylester 161.  
 — thiohydroxylamin 162.  
 Chlornitro-resorcinmethyl-äther 404.  
 — rhodanbenzol 161.  
 — thymol 267.  
 Chlor-orcin 438.  
 — oxodihydrophenanthren 340.  
 Chloroxy-äthylbenzol 235, 236.  
 — allylbenzol 282.  
 — benzhydriynaphthalin 362.  
 — benzylpropan 259.  
 — bischlorphenylpentadien 344.  
 — bischlorphenylpropylen 336.  
 — bismethoxyphenylpropylen 561.  
 — carvacroxypropan 262.  
 — cymol 266.  
 — dimethoxytriphenylmethan 565.  
 — dimethylbenzol 241, 242.  
 — dinaphthylmethyl-naphthalin 368.  
 — diphenylnonatetraen 355.

Chloroxy-diphenylpentadien 343.  
 — hydrinden 286.  
 — isobutylbenzol 259.  
 — kresoxypropan 171, 186, 201.  
 — methoxytriphenylcarbinol 566.  
 Chloroxymethyl-äthylbenzol 255.  
 — diphenylmethan 330.  
 — isopropylbenzol 266.  
 — triphenylcarbinol 515.  
 Chloroxy-naphthalin 308, 315.  
 — naphthoxypropan 307.  
 — nitrophenoxypropan 120.  
 — phenanthren 340.  
 — phenoxypropan 85.  
 — phenyljodidchlorid 109.  
 — phenylpropan 250.  
 — propylbenzol 249, 250.  
 — tetrahydronaphthalin 291.  
 — thymoxypropan 265.  
 — toluol 173, 174, 187.  
 — tribromphenoxypropan 108.  
 — triphenylcarbinol 512.  
 — triphenylmethan 351.  
 Chlor-phenanthrol 340.  
 — phenetol 101.  
 — phenol 98, 99, 100.  
 Chlorphenyl-acetonisulfon 149.  
 — äthylalkohol 236.  
 — äthylenoxyd 236.  
 — bisoxymethylphenylmethan 516.  
 — isothiobarnstoff 149.  
 — mercaptan 149.  
 — mercaptoessigsäure 150.  
 Chlorphenylsulfon-aceton 149.  
 — dichloressigsäurenitril 149.  
 — propionsäureamid 150.  
 — propionsäureamidoxim 150.  
 — propionsäurenitril 150.  
 — thiopropionsäureamid 150.  
 Chlorphenyl-sulfoxydessigsäure 148.  
 — thioglykolsäure 150.  
 — tolylcarbinol 330.  
 Chlorpropionsäurementhyl-ester 22.  
 Chlorpropylenglykol-carvacryl-äther 262.  
 — phenyl-äther 85.  
 — thymyl-äther 265.  
 — tolyl-äther 171, 186, 201.  
 Chlor-resorcindimethyl-äther 403.  
 — resorcinmethyl-äther 403.  
 — tetrahydronaphthol 291.

Chlor-thioessigsäuretolylester 210.  
 — thiophenol 149.  
 — thymol 266.  
 — triacetoxytoluol 549.  
 — trimercaptobenzol 548.  
 — trimethoxytriphenylmethan 564.  
 — trimethylbicycloheptanol 52.  
 — trimethyldichlormethylcyclohexadienol 62.  
 — trioxytoluol 548.  
 — triphenylcarbinol 351.  
 — trismethylmercaptobenzol 548.  
 — trithiophloroglucin 548.  
 Chlortriothiophloroglucin-triessigsäure 548.  
 — trimethyl-äther 548.  
 Chlorxylenol 241, 242.  
 Citronensäuretrinitrobenzyl-ester 224.  
 Cocosit 592.  
 Cörlignol 447.  
 Coryfin 26.  
 Costen, Alkohol  $C_{15}H_{26}O$  aus — 68.  
 Costol 276.  
 Crotonsäurementhylester 23.  
 Crotonylthiocarbamidsäurebornylester 49.  
 Cryptomeria japonica, Alkohole aus — 54, 67.  
 Cryptomeriol 67.  
 Cyanamidcarbonsäurementhylester 25.  
 — methoxyphenylester 386.  
 Cyanessigsäurementhylester 23.  
 Cyclobutanol 3.  
 Cyclobutyl-carbinol 4.  
 — diphenylcarbinol 338.  
 — propylalkohol 12.  
 Cyclo-geraniol 43.  
 — heptandiol 371.  
 — hexandiol 370.  
 — hexanol 4.  
 — hexanpentol 584.  
 — hexanselenol 7.  
 — hexanthiol 6.  
 — hexantriol 533, 534.  
 — hexenol 35.  
 — hexenylcyclohexanol 65.  
 Cyclohexyl-acetat 6.  
 — äthylalkohol 12.  
 — butyrat 6.  
 — carbinol 11.  
 — citronellol 59.  
 — cyclohexanol 56, 57.  
 — cyclohexylcyclohexanol 69.  
 — diphenylcarbinol 338.  
 — formiat 6.

Cyclohexyldencyclohexanol 65.  
 Cyclohexyl-isobutyryl 6.  
 — isovalerianat 6.  
 — menthanol 59.  
 — mercaptan 6.  
 — methoxyphenylcarbinol 467.  
 — phenol 295.  
 — phenyl-äther 83.  
 — phenylcarbinol 296.  
 — propionat 6.  
 — propylalkohol 15.  
 Cyclo-pentadienyldiphenylcarbinol 347.  
 — pentandiol 369.  
 — pentanol 3.  
 Cyclopentyl-carbinol 7.  
 — cyclopentandiol 377.  
 — cyclopentanol 44.  
 Cyclopropylcarbinol 3.  
 Cymbopogon sennaarensis, Alkohol  $C_{15}H_{26}O$  aus — 67.  
 Cypressencampher 67.

## D.

Dehydro-bisoxynaphthylsulfid 471.  
 — brommethylnaphthol 320.  
 — dicarvacrol 496.  
 — guajacharzsäuredimethyl-äther 581.  
 — methylnaphthol 319.  
 — naphtholsulfid 471.  
 — naphtholsulfon 472.  
 Dekabromdiphenyl-äther 108.  
 Dekahydronaphthol 44.  
 Dekalol 44.  
 Dekamethylenglykoldiphenyl-äther 85.  
 Desoxybenzoinpinakon 525.  
 Di- s. a. Bis-.  
 Diacetessigsäurementhylester 27.  
 Diacetoxy- s. a. Dioxy-.  
 Diacetoxy-äthylbenzol 443.  
 — benzhydrol 559.  
 — benzol 385, 402, 416.  
 — dibenzodihydrophenanthren 520.  
 — dimethyldinaphthyl 520.  
 — dimethyldiphenyl-äther 432.  
 — dinaphthyl-disulfid 477, 479, 481.  
 — dinaphthylsulfid 473.  
 — dinaphthylsulfon 473.  
 — diphenyl-disulfid 421.  
 — methylmercaptobenzol 544.



- Diacetoxy-naphthalin 475.  
 — pentadecylbenzol 456.  
 — phenylchlornaphthylsulfid 544.  
 — propenylbenzol 460.  
 — propylbenzol 448.  
 — toluol 440; s. a. Toluhydrochinondiacetat.  
 Diacetyl-divarin 448.  
 — essigsäurementhylester 27.  
 — guajacharzsäure 579.  
 — mercaptobenzol 397.  
 Diäthoxy-äthylbenzol 444.  
 — benzol 384, 402, 416.  
 — benzylmercaptoäthan 228.  
 — cyclohexan 370.  
 Diäthoxydiphenyl-disulfid 421.  
 — disulfoxyd 421.  
 — ditellurid 425.  
 — tellurid 398, 424.  
 — telluroxyd 398, 424.  
 — telluroxyhydrat 424.  
 Diäthoxy-methyläthylbenzol 450.  
 — naphthalin 478, 480.  
 — stilben 498, 499.  
 — stilbendibromid 489.  
 — toluol 428, 429.  
 Diäthylacetessigsäurementhylester 27.  
 Diäthylaminoäthyl-naphthyläther 314.  
 — thymyläther 266.  
 — thymylcarbonat 265.  
 Diäthyl-benzyläthylenglykol 454.  
 — benzylphosphat 221.  
 — borneol 58.  
 — bromacetylcarbamidsäurephenylester 88.  
 Diäthylbromessigsäurebornylester 50.  
 — menthylester 22.  
 Diäthyl-brompropylphenylcarbinol 274.  
 — carbamidsäurephenylester 88.  
 — cyclobutylcarbinol 17.  
 — cyclohexanol 30.  
 — diphenyläthylenglykol 496.  
 — diphenylbutylalkohol 333.  
 — diphenylenäthylenglykol 503.  
 Diäthyllessigsäure-bornylester 50.  
 — menthylester 22.  
 Diäthylhydrochinon 452.  
 Diäthylmalonsäure-bisnitrobenzylester 224.  
 — diphenylester 88.  
 Diäthylnitrophenylphosphat 121.  
 Diäthyl-oxycyclohexylcarbinol 376.  
 — cyclopentylcarbinol 376.  
 — methylphenylcarbinol 453, 454.  
 — naphthylcarbinol 484.  
 — phenoxypropylamin 92.  
 — propylphenylcarbinol 454.  
 Diäthyl-phenol 267.  
 — phenylcarbinol 269.  
 — propionsäurementhylester 23.  
 — pyrogallol 554.  
 — trimethoxyphenylcarbinol 572.  
 Diallyl-borneol 276.  
 — phenol 301, 302.  
 Diamantschwarz 477.  
 Dianisilacetoneketochlorid 507.  
 Dianisol 484, 486.  
 Dianisyläther 440.  
 Dianthranoldiacetat 530.  
 Dibenzhydril-äther 326.  
 — oxalat 326.  
 Dibenzyl-äther 220.  
 — arabit 586.  
 — benzhydrilcarbinol 365.  
 — borneol 346.  
 — diselenid 233.  
 — diselenidtetra-bromid 233.  
 — diselenidtetra-jodid 233.  
 — diselenoxyd 233.  
 — disulfid 229, 230.  
 Dibenzyl-disulfid-tetra-bromid 230.  
 — tetrachlorid 230.  
 — tetra-jodid 230.  
 Dibenzyl-disulfoxyd 230.  
 — dulcitol 594.  
 — glycerin 560.  
 — isopropylalkohol 332.  
 — menthenol 346.  
 — methoxyphenäthylcarbinol 517.  
 — oxalat 221.  
 — oxynaphthylcarbinol 521.  
 — oxystilben 498.  
 — phenäthylcarbinol 357.  
 — phenylbutadienylcarbinol 361.  
 — selenid 232.  
 Dibenzylselenid-dibromid 232.  
 — dichlorid 232.  
 — di-jodid 233.  
 Dibenzyl-selenoxyd 232.  
 — sorbit 594.  
 — subphosphat 221.  
 — sulfid 225.  
 Dibenzylsulfid-dibromid 226.  
 — dichlorid 226.  
 — di-jodid 226.  
 — oxychlorid 226.  
 Dibenzyl-sulfit 221.  
 — sulfon 226.  
 — sulfoxyd 226.  
 — tartrat 221.  
 — tellurid 233.  
 — tetrasulfid 230.  
 — tetrasulfoxyd 230.  
 — trisulfid 230.  
 Dibornyl-äther 49.  
 — oxalat 51.  
 Dibromacetoxyäthylinden 301.  
 Dibromacetoxydibrom-acetoxymethylphenylpropylen 466.  
 — acetoxyphenylpropylen 464.  
 — oxymethylphenylpropylen 466.  
 — oxyphenylpropylen 464.  
 Dibromacetoxy-dimethylbenzol 239.  
 — isopropyl-naphthalin 322.  
 Dibromacetoxy-methylinden 300.  
 — mercaptobenzylacetat 551.  
 — mercaptonaphthalin 482.  
 — mercaptotoluol 436.  
 — propylbenzol 259, 260.  
 Dibromacetoxy-phenanthren 341.  
 — phenylinden 342.  
 — phenyljodidchlorid 111.  
 — propylbenzol 249.  
 — propyl-naphthalin 321.  
 — styrol 277.  
 — tetrabromacetoxyphenyl-butan 450.  
 — toluol 176.  
 — tribromacetoxyphenyl-butan 450.  
 — vinylbenzol 277.  
 Dibromäthoxy-bromoxymethylphenylpropylen 465.  
 — dibromacetoxy-methylphenylpropylen 466.  
 — dibromoxymethylphenylpropylen 466.  
 — naphthalin 315.  
 — phenylpropan 253.  
 — propylbenzol 253.  
 Dibrom-amyphenyläther 82.  
 — anisol 106, 107.  
 — benzhydrol 327.  
 — benzpinakon 523, 524.  
 — bernsteinsäurebisnitrobenzylester 223.  
 Dibrombis-äthylmercapto-benzol 412.  
 — äthylsulfoxyd-benzol 412.  
 — benzylmercaptoäthan 228.  
 — benzylmercaptobenzol 412.

*Di- siehe auch Bis-*

- Dibrombis-methoxyphenylpropylen 500.  
 — methylmercaptobenzol 411.  
 Dibrombisnitrophenylmercaptobenzol 155, 159.  
 — äthylen 155.  
 Dibrombrenzocatechindimethyläther 390.  
 — methyläther 390.  
 Dibrom-butylphenyläther 82.  
 — cyclohexantetrol 568; Acetate 569.  
 — cyclopentan 641.  
 — diacetydifluorenyl 528.  
 — diacetoxydimethylbenzol 446.  
 — diäthoxydibenzyl 489.  
 Dibromdibromacetoxy-methylphenylpropylen 290.  
 — phenylpropylen 284.  
 Dibromdibromoxy-methylphenylpropylen 289.  
 — phenylpropylen 284, 285.  
 Dibrom-dicarvacrol 497.  
 — dihydroguajakcharzsäure-dimethyläther 576, 577.  
 Dibromdimethoxy-äthylbenzol 442.  
 — dibenzyl 489, 490.  
 — propylbenzol 448.  
 Dibrom-dimethyldiphenyläther 176, 190, 204.  
 — dimethyldiphenyldisulfid 213.  
 — dimethylphenylacetat 239.  
 — dinitrodioxydiphenyl 485, 486.  
 Dibromdioxy-diacetoxy-naphthalin 573.  
 — dimethylbenzol 446.  
 — dimethyldiphenyldisulfid 431, 435.  
 — diphenylbutylen 501.  
 — diphenylhexylen 502, 503.  
 — diphenylmethan 489.  
 — diphenylsulfid 407, 425.  
 — naphthalin 474.  
 — pentadecylbenzol 456.  
 — toluol 427, 440.  
 — triphenylmethan 510, 512.  
 Dibromdiphenyl-äther 106.  
 — äthoxyphenyläthylen 358.  
 — disulfid 152.  
 — disulfoxyd 152.  
 — sulfid 151.  
 — sulfiddibromid 151.  
 — sulfiddichlorid 151.  
 — sulfidtetrabromid 151.  
 — sulfon 151.  
 — sulfoxyd 151.  
 — telluroxyd 168.  
 Dibromdithioresorcin-diäthyläther 412; Tetrabromid 412.  
 — dibenzyläther 412.  
 — dimethyläther 411; Dibromid 412.  
 Dibrom-ditolyläther 176, 190, 204.  
 — guajacol 390.  
 — hexylphenyläther 82.  
 — hydrochinon 417.  
 — hydrochinondiacetat 417.  
 — jodbromoxymethylphenylpropylen 289.  
 — joddibromoxymethylphenylpropylen 290.  
 — jodnitrophenetol 124.  
 — jodosophenol 111.  
 — jodosophenylacetat 111.  
 — jodphenol 111.  
 — jodphenylacetat 111.  
 — kresol 176, 191, 204.  
 — menthanol 19, 30.  
 — methandisulfonsäure-diphenylester 94.  
 — methionsäurediphenylester 94.  
 Dibrommethoxy-acetoxydibenzyl 490.  
 — bromacetoxy-methylphenylpropylen 465.  
 — bromoxymethylphenylpropylen 465.  
 Dibrommethoxydibrom-methoxymethylphenylpropylen 466.  
 — oxymethylphenylpropylen 466.  
 — oxyphenylpropylen 464.  
 Dibrommethoxy-fluorenylhydrinden 361.  
 — naphthalin 315.  
 — phenylpropan 249, 253.  
 — phenylpropylen 281.  
 — phenylsulfonessigsäurenitril 396.  
 — propenylbenzol 281.  
 — propylbenzol 249, 253.  
 — triphenylcarbinol 510.  
 Dibrommethyl-isopropylcyclohexanol 19.  
 — mercaptomethylsulfoxyd-benzol 411.  
 — mercaptotoluol 213.  
 — nitrophenylsulfon 155.  
 — nitrophenylsulfoxyd 155.  
 — oxyisopropylcyclohexan 30.  
 — phenylacetat 176.  
 Dibromnaphthol 308, 315.  
 Dibromnitroacetoxydimethylbenzol 247.  
 — hydrinden 286.  
 Dibromnitro-acetoxytoluol 180.  
 — dimethylphenylacetat 247.  
 — kresol 179, 180, 193, 206.  
 — methylphenylacetat 180.  
 — oxydimethylbenzol 246.  
 — oxymethoxytoluol 440.  
 — oxymethylbenzol 206.  
 — oxytoluol 179, 180, 193, 206.  
 — phenol 123.  
 — phenylacetat 123, 124.  
 — resorcin 404.  
 — xylol 246.  
 Dibromoxodihydrophenanthren 341.  
 Dibromoxy-äthylinden 301.  
 — benzhydrol 489.  
 — benzhydrylhydrinden 359.  
 — benzylalkohol 440.  
 — benzylbromid 204.  
 — dibromoxymethylphenylpropylen 466.  
 — dibromoxyphenylpropylen 464.  
 — dihydronaphthochinon 558.  
 — dimethylbenzol 239, 244, 248.  
 — hydrochinontrimethyläther 542.  
 — methylingen 300.  
 Dibromoxymethylmercaptobenzylacetat 551.  
 — benzylalkohol 551.  
 — naphthalin 482.  
 — toluol 431, 436; Dibromid 431, 436.  
 Dibromoxymethyl-sulfon-toluol 431, 436.  
 — sulfoxydnaphthalin 482.  
 — sulfoxydtoluol 431, 436.  
 — tetrabromisopropylbenzol 267.  
 — triphenylcarbinol 514.  
 Dibromoxy-naphthalin 308, 315.  
 — phenanthren 341.  
 — phenyljodidohlorid 111.  
 — styrol 277.  
 — toluol 176, 191, 204.  
 Dibromoxytriphenyl-carbinol 510, 512.  
 — methan 352.  
 — propylen 359.  
 Dibrom-oxovinylbenzol 277.  
 — phenetol 106, 107.  
 — phenol 106.  
 Dibromphenyl-acetat 106.  
 — äthoxyphenyläthan 329.  
 — methoxyphenyläthan 329.  
 — sulfonessigsäurenitril 145.  
 Dibromphloroglucin 547.

- Dibrom-phloroglucintriacetat 547.  
 — propylmenthanol 34.  
 — propyloxyphenylpropylen 282.  
 — propyloxypropenylbenzol 282.  
 — pyrogallol 540.  
 Dibrompyrogallol-dimethyl-äther 540.  
 — trimethyläther 540.  
 Dibrom-tetrabromoxyphenyl-propylen 285.  
 — tetraoxynaphthalin 573.  
 — thioresorcinmethyläther 408.  
 — triacetoxymethyl-naphthalin 558.  
 — tribromoxyphenylpropylen 285.  
 — trimethoxypropylbenzol 553.  
 — trioxynaphthalin 558.  
 — triphenylcarbinol 352.  
 — veratrol 390.  
 — xylenol 239, 244, 248.  
 — xylylenglykol 446.  
 Dicarbophenoxypenta-methylendiamin 89.  
 Dicarvacrol 496.  
 Dicarvaeryläther 262.  
 Dichlor-acetoxyphenyljodid-chlorid 110.  
 — äthoxystyrol 278.  
 — äthoxyvinylbenzol 278.  
 — anisol 102, 103.  
 — anthrahydrochinondiäacetat 505.  
 — benzhydrol 327.  
 — benzpinakon 523.  
 Dichlorbis-acetonylmercaptobenzol 411.  
 — acetylmercaptobenzol 411.  
 — äthoxyphenyläthan 491.  
 — äthoxyphenyläthylen 499.  
 — carbäthoxymercaptobenzol 411.  
 — carboxymethylmercaptobenzol 411.  
 — chlormercaptobenzol 411.  
 — dichlorvinylanisol 300.  
 — dioxyphenyläthylen 577.  
 Dichlorbismethoxyphenyl-äthan 491.  
 — äthylen 499.  
 — pentadien 507.  
 — propylen 500.  
 Dichlorbis-methylmercaptobenzol 410.  
 — methylsulfonbenzol 411.  
 — methylsulfoxydbenzol 411.  
 — trinitrophenylmercaptobenzol 411.  
 Dichlorbrenzcatechin 389.  
 Dichlorbrom-äthoxytriphenylmethan 352.  
 — dioxydiphenyl 484.  
 — dioxytoluol 427, 429.  
 — kresol 191.  
 — methoxystyrol 277.  
 — methoxyvinylbenzol 277.  
 — oxytoluol 191.  
 — oxytriphenylmethan 351, 352.  
 — phenol 106.  
 — phenylsulfonessigsäure-nitril 151.  
 — triphenylcarbinol 351, 352.  
 Dichlor-chlorphenylsulfon-essigsäurenitril 149.  
 — cyclohexantetrol 568;  
 Acetate 568.  
 — diäthoxydiphenylsulfoxyd 397.  
 — dibromdioxydiphenyl 484.  
 — dibromhydrochinon 417.  
 — dicarvacrol 497.  
 — dimercaptobenzol 410.  
 Dichlordimethoxydiphenylmethan 488.  
 — sulfid 397.  
 Dichlordimethyl-dichlor-methylcyclohexadienol 60.  
 — diphenyläther 174, 188, 203.  
 — propylcyclohexadienol 63.  
 Dichlordinitro-acetoxydibenzyl 329.  
 — dioxydiphenyl 485.  
 — dioxydiphenylsulfoxyd 397.  
 — diphenyldisulfid 162.  
 — diphenyldisulfoxyd 162.  
 Dichlordioxy-dibenzyl 491.  
 — dinaphthylsulfid 474.  
 — diphenyl 484.  
 — diphenylsulfid 396.  
 — diphenylsulfoxyd 396, 422.  
 — diphenyltrisulfid 397.  
 — methylbenzol 429.  
 — toluol 426, 429.  
 — triphenylmethan 512.  
 Dichlordiphenyl-äther 101.  
 — disulfid 150.  
 — sulfid 149.  
 — sulfiddichlorid 149.  
 — sulfon 149.  
 — sulfoxyd 149.  
 — telluroxyd 168.  
 Dichlordithioresorcin 410.  
 Dichlordithioresorcin-diäacetat 411.  
 — diäcetonyläther 411.  
 Dichlordithioresorcin-dicarbonsäurediäthylester 411.  
 — diessigsäure 411.  
 — dimethyläther 410.  
 — dipikryl-äther 411.  
 Dichlor-ditolyläther 174, 188, 203.  
 — essigsäurementhylester 21.  
 — essigsäurephenylester 87.  
 — hydrochinon 417.  
 — jodosophenol 110.  
 — jodosophenylacetat 110.  
 — jodphenol 110.  
 — jodphenylacetat 110.  
 — jodphenylsulfonessigsäure-nitril 153.  
 — kresol 174, 189, 204.  
 Dichlormethoxy-cymol 266.  
 — methylisopropylbenzol 266.  
 — methylphenyläthylen 285.  
 — methylvinylbenzol 285.  
 — phenylsulfonessigsäure-nitril 396.  
 Dichlormethyl-mercaptomethylsulfoxydbenzol 410.  
 — phenylcarbonat 88.  
 — phenylsulfon 145.  
 — phenylthioglykolsäure 195.  
 Dichlor-naphthol 308.  
 Dichlornitro-acetoxytoluol 179.  
 — kresol 179, 192.  
 — methylphenylacetat 179.  
 — oxytoluol 179, 192.  
 — phenol 122.  
 Dichloroxy-äthylbenzol 236.  
 — allylbenzol 282.  
 — benzyldichlorbenzalinden 363.  
 — cymol 266.  
 — dihydronaphthochinon 558.  
 — methylisopropylbenzol 266.  
 — methyltriphenylcarbinol 514.  
 — naphthalin 308.  
 — phenyljodidchlorid 110.  
 — toluol 174, 189, 204.  
 — triphenylcarbinol 512.  
 — triphenylmethan 351.  
 Dichlorphenol 102, 103.  
 Dichlorphenyl-mercaptössigsäure 150.  
 — sulfonessigsäurenitril 145.  
 — thioglykolsäure 150.  
 Dichlor-pikrinsäure 141.  
 — resorcin 403.  
 — resorcindimethyläther 403.  
 — tetramethoxydiphenyl 573.

Dichlor-thymol 266.  
 — triacetoxytoluol 549.  
 — trimethylcyclohexadienol 60.  
 — trinitrophenol 141.  
 — trioxynaphthalin 558.  
 — trioxytoluol 549.  
 — triphenylcarbinol 351.  
 Dicyclohexyl-äther 6.  
 — disulfid 7.  
 Dicyclopentylcyclopentanol 67.  
 Dicyclopropyläthylalkohol 36.  
 Difluorbenzpinakon 523.  
 Difluorenyläther 334.  
 Diglykolsäure-bischlorphenyl-ester 99, 102.  
 — bismethoxyphenylester 387.  
 — bisnitrophenylester 115, 120.  
 — dinaphthylester 307, 314.  
 — diphenylester 90.  
 — ditolyester 172, 187, 202.  
 Dihydro-anethol 249.  
 — anthrachrysontrimethyl-äthertriacetat 595.  
 — benzofulvanol 292.  
 — carveol 42, 43.  
 — carveolglucuronsäure 43.  
 — cuminalkohol 61.  
 — eucarveol 38.  
 — eudesmol 59.  
 — fencholenalkohol 31.  
 — guajacharzsäuredimethyl-äther 576, 577.  
 — isophorol 16.  
 — isopinoldibromid 19.  
 — isothujol 31.  
 — pinolhydrat 375.  
 — pinolol 31.  
 — selinenol 59.  
 — silveterpineol 19.  
 — sobrerol 375.  
 — verbenol 45.  
 — vetivenol 67.  
 Diänoäitripyrophosphorsäure 591.  
 Diäsoeugenol 459.  
 Diäsopropyl-benzylcarbinol 273.  
 — cyclohexylcarbinol 34.  
 — phenylcarbinol 273.  
 Diäsopelegyläther 43.  
 Dijod-acetoxyphenyljodid-chlorid 112.  
 — anisol 111.  
 — benzpinakon 524.  
 — brenzocatechindimethyl-äther 391.  
 — dimethoxydiphenylmethan 488.

Dijod-dioxydiphenoxybenzol 571.  
 — diphenoxyhydrochinon 571.  
 — hydrochinondimethyl-äther 417.  
 — jodosophenol 112.  
 — jodosophenylacetat 112.  
 — kresol 177, 205.  
 — nitrophenol 124.  
 — oxyphenyljodidchlorid 112.  
 — oxytoluol 177, 205.  
 — phenetol 111.  
 — phenol 111.  
 — veratrol 391.  
 Dikresyläther 171, 186, 200.  
 Dimethyl-äther 29.  
 — oxalat 23.  
 — succinat 23.  
 — sulfid 28.  
 Dimercapto-äthylbenzol 441.  
 — benzol 397, 408, 422.  
 — bismethylmercaptobenzol 571.  
 — dimethylbenzol 444, 445, 446.  
 — diphenyl 486.  
 — methylmercaptobenzol 544.  
 Dimesityl-tellurid 256.  
 — telluriddibromid 257.  
 — telluriddichlorid 257.  
 — telluriddijodid 257.  
 — telluroxyd 257.  
 Dimetakieselsäuredibornyl-ester 50.  
 Dimethoxy- s. a. Dioxy-  
 Dimethoxy-acetoxyäthylbenzol 552.  
 — acetoxyphenanthren 563.  
 — acetylmercaptobenzol 543.  
 — äthoxyäthylbenzol 552.  
 — äthoxyphenanthren 563.  
 — äthoxyvinylphenanthren 564.  
 — äthylbenzol 441.  
 — allylbenzol 461, 462.  
 — allyloxybenzol 540.  
 Dimethoxybenzalacetophenon-ketobromid 500.  
 — ketochlorid 500.  
 — ketochloridbromid 500.  
 Dimethoxy-benzhydrol 559.  
 — benzol 383, 402, 416.  
 — benzylacetat 550, 551.  
 — benzylalkohol 550.  
 — benzylchlorid 426, 432.  
 — bisacetylmercaptobenzol 571.  
 — biscoarboxymethylmercaptobenzol 571.

Dimethoxy-bismethylmercaptobenzol 571.  
 — bistrinitrophenylmercaptobenzol 571.  
 — dibenzyl 489, 490.  
 — dibenzyläther 440.  
 — dimercapto-äther 571.  
 — dimethyldimethoxyphenyl-naphthalin 581.  
 Dimethoxydimethyldiphenyl-disulfid 436.  
 — disulfoxyd 435.  
 — sulfoxyd 434.  
 Dimethoxy-dimethylnaphthalin 483.  
 — dinaphthylsulfid 473.  
 — dinaphthylsulfon 473.  
 — diphenyl 484, 486.  
 Dimethoxydiphenyl-dichlor-methan 488.  
 — disulfid 421.  
 — ditellurid 425.  
 — sulfoxyd 420.  
 — tellurid 412, 423.  
 — telluroxyd 412, 424.  
 — telluroxydhydrat 424.  
 Dimethoxy-hexadecylbenzol 457.  
 — hydrochinon 570.  
 — mercaptobenzol 543.  
 — methylmercaptobenzol 543.  
 — methylnaphthalin 483.  
 — naphthalin 478, 480, 482.  
 — nitropropenylbenzol 459, 460.  
 — oxybenzyltriphenylcarbinol 583.  
 — oxymethyldibenzyl 560.  
 — pentadecylbenzol 456, 457.  
 — phenäthylbenzylalkohol 560.  
 — phenanthren 505.  
 Dimethoxyphenyl-mercaptan 543.  
 — naphthylsulfon 544.  
 — propan 449.  
 — tetradecylen 467.  
 — thioglykolsäure 544.  
 Dimethoxy-propenylbenzol 459, 460, 461.  
 — propylbenzol 447, 448, 449.  
 — stilben 498, 499.  
 — stilbendibromid 489, 490.  
 — styrol 457.  
 — styrolidibromid 442.  
 — tetradecylbenzol 455.  
 — toluol 426, 428, 432, 438.  
 — triphenylcarbinol 565, 566.  
 — triphenylmethan 509, 510.  
 — vinylbenzol 457.

- Dimethyl-äthoxyphenylsulfoniumhydroxyd 396, 420.  
 — äthylbicycloheptanol 55.  
 — äthylcyclohexanol 30.  
 — äthylcyclohexenol 43.  
 — äthylenglykolphenyläther 85.  
 — äthylxyphenoxypropylammoniumhydroxyd 92.  
 — äthylphenol 268.  
 — allylcyclohexenol 64.  
 — allylphenol 293.  
 Dimethylamino-amyphenyläther 92.  
 — butylphenyläther 92.  
 — propylenglykolnitrophenyläther 120.  
 — propylphenyläther 91.  
 Dimethyl-anisylbenzofulven 347.  
 — anthrylsulfoniumhydroxyd 339.  
 — benzhydrol 331.  
 — benzocycloheptenol 297.  
 — benzpinakon 525.  
 Dimethylbenzyl-acetat 256.  
 — äthylenglykol 453.  
 — alkohol 256.  
 — carbinol 259.  
 Dimethyl-bicycloheptanol 37, 38.  
 — bisbromdimethoxyphenylbutan 576, 577.  
 Dimethylbisdimethoxyphenyl-äthylenglykol 594.  
 — butan 576, 577.  
 Dimethylbisdioxypheylbutan 577.  
 — butylen 578.  
 Dimethylbis-methylcyclopentyläthylenglykol 377.  
 — methylisopropylcyclopentyläthylenglykol 378.  
 — nitrodimethoxyphenylbutan 576, 577.  
 Dimethyl-borneol 57.  
 — brenzcatechin 444.  
 — bromoxymethylphenylsulfoniumhydroxyd 430.  
 — butylcyclohexanol 33.  
 Dimethylcarbamidsäure-butylphenylester 259.  
 — naphthylester 313; Chlor-methylat 314.  
 — phenylester 88.  
 — phenylesterhydroxymethylat 88.  
 Dimethyl-chlornaphthylthiohydroxylamin 319.  
 — cyclobutylcarbinol 12.  
 — cyclohexandiol 371.  
 — cyclohexanol 12, 13, 642.  
 — cyclohexenol 36.  
 Dimethyl-cyclopentanol 11.  
 — cyclopropylcarbinol 7.  
 — diäthylcyclohexanol 33.  
 — diäthylphenol 272.  
 — dibenzyläthylenglykol 496.  
 Dimethyldichlormethylcyclohexadienol 60.  
 — cyclohexanol 16.  
 — cyclohexanol, Acetat 17.  
 Dimethyl-dimethylcyclohexylecyclohexanol 59.  
 — dinaphthyläthylenglykol 520.  
 — dinitrooxyphenylsulfoniumhydroxyd 422.  
 — dioxypropylcyclohexenol 535.  
 Dimethyldiphenyl-äther 171, 186, 200, 240.  
 — äthylenglykol 493, 494.  
 — disulfid 212.  
 — disulfon 212.  
 — disulfoxyd 181, 212.  
 Dimethyldiphenyl-äthylenglykol 501.  
 — bisthioglykolsäure 492.  
 Dimethyldiphenyl-propylalkohol 332.  
 — selenid 182.  
 — sulfid 209.  
 — sulfon 208, 209.  
 — tellurid 182, 196, 216.  
 — telluroxyd 182, 196, 216.  
 Dimethyldithioresorcin 444, 445, 446.  
 Dimethyldithioresorcin-dicarbonsäurediäthylester 445.  
 — diessigsäure 445, 446.  
 — dimethyläther 444, 445, 446.  
 — dipikryl-äther 445, 446.  
 Dimethyl-fluorenylcarbinol 338.  
 — hexahydrobenzylcarbinol 18.  
 — hydrochinon 446.  
 — isopropenylbenzylcyclohexanol 304.  
 — isopropylcyclohexanol 32.  
 — isopropylcyclopentanol 31.  
 — isopropylidencyclohexanol 55.  
 — isopropylphenol 270.  
 — limonetril 569.  
 — malonsäurebisnitrobenzylester 223.  
 — menthanol 33.  
 — methionsäurediphenylester 94.  
 — methionsäureditolylester 202.  
 Dimethyl-methoxyäthyl-*s. a.* Dimethylisopropyl-  
 — methoxyäthylcyclohexanol 32.  
 Dimethylmethoxy-methylphenylcarbinol 451.  
 — phenylpropylalkohol 453.  
 — phenylsulfoniumhydroxyd 396, 407, 420.  
 — phenyltelluroniumhydroxyd 423.  
 Dimethyl-methylcyclohexylcarbinol 30.  
 — naphthol 321.  
 — naphthylcarbinol 321.  
 — naphthylsulfoniumhydroxyd 317.  
 — nitromethylphenylthiohydroxylamin 215.  
 — nitrophenylthiohydroxylamin 158, 161.  
 Dimethyloxy-äthylidenbicycloheptan 64.  
 — cyclohexylcarbinol 372.  
 — cyclopentylcarbinol 371.  
 — isobutylidencyclohexen 64.  
 — isopropylbenzofulven 322.  
 Dimethyloxymethyl-benzyltriphenylcarbinol 525.  
 — bicycloheptan 54.  
 — bicycloheptanol 377.  
 — bicyclohepten 62.  
 — methylenbicyclohexan 63.  
 — oxyäthylcyclobutan 372.  
 — phenylcarbinol 450, 451, 452.  
 Dimethyloxy-naphthylcarbinol 484.  
 — phenoxypropylamin 92.  
 — phenylcarbinol 449.  
 — phenylsulfoniumhydroxyd 407, 420.  
 Dimethylphenäthyl-alkohol 268.  
 — carbinol 269, 270.  
 Dimethylphenol 240, 241, 243, 245.  
 Dimethylphenoxy-amyllamin 92.  
 — butylamin 92.  
 — essigsäure 240, 241, 245.  
 — propylamin 91.  
 Dimethylphenyl-acetat 244.  
 — acetylenylcarbinol 301.  
 — äthylenglykol 450.  
 — amyalkohol 273.  
 — cyclohexenol 302.  
 — mercaptan 242, 244, 247.  
 — mercaptoätyrol 279.  
 — mercaptovinylbenzol 279.  
 — propylalkohol 270.  
 — sulfonphenyljodidchlorid 247.

- Dimethyl-phenylthioglykol-  
säure 244.  
 — phloroglucin 553.  
 — resorcin 444.  
 — resorcinmethyläther 446.  
 — tolyläthylenglykol 453.  
 — tolylcarbinol 260, 261, 267.  
 — tolylpropylalkohol 271,  
 272.  
 — tolylsulfoniumhydroxyd  
 208.  
 — trimethoxyphenylnonylen  
 556.  
 Dimethyltriphenylmethyl-  
 schwefelamid 354.  
 — thiohydroxylamin 354.  
 Dinaphthofluorenol 362.  
 Dinaphthol 519.  
 Dinaphthoxyacetessigsäure-  
 äthylester 314.  
 Dinaphthyl-acetoxynaphthyl-  
 carbinol 532.  
 — äther 313.  
 — bisdiphenylxylylenglykol  
 533.  
 — carbinol 360.  
 — dimethyläther 320.  
 — disulfid 309, 317.  
 — oxalat 307, 313.  
 — oxynaphthylcarbinol 531.  
 — oxynaphthylchlormethan  
 368.  
 — sulfid 309.  
 — sulfid 307, 314.  
 — tellurid 310.  
 — telluriddijodid 310.  
 — telluroxyd 310.  
 — trisulfid 309.  
 Dinitroacetoxy-phenanthren  
 341.  
 — propylbenzol 249.  
 — stilben 336.  
 — stilbendichlorid 329.  
 Dinitro-äthoxytoluol 180, 194.  
 — anisol 126, 127, 128.  
 — benzylalkohol 224.  
 — benzylrhodanid 232.  
 — brenzcatechin 394.  
 Dinitrobrenzcatechin-äthyl-  
 äther 394.  
 — diäthyläther 394, 395.  
 — dimethyläther 393, 394.  
 — methyläther 393, 394.  
 — methylätheracetat 394,  
 395.  
 Dinitro-camphanol 52.  
 — diacetoxy-pentadecylbenzol  
 457.  
 Dinitro-dibenzyl-diselenid 233.  
 — disulfid 231, 232.  
 — disulfoxyd 231.  
 — sulfid 231.  
 — sulfoxyd 231.  
 Dinitrodihydroguajacharz-  
 säuredimethyläther 576,  
 577.  
 Dinitrodimethoxy-chinol-  
 nitrosaurer Natrium 140.  
 — diphenyl 485.  
 — diphenylmethan 488.  
 — naphthalin 482.  
 — pentadecylbenzol 456.  
 — propylbenzol 447.  
 — toluol 427, 428, 433.  
 Dinitrodimethyldiphenyl-  
 äther 178, 192.  
 — disulfid 214.  
 — disulfoxyd 214.  
 Dinitrodioxydimethyl-di-  
 phenyl 492.  
 — diphenylsulfid 437.  
 — diphenylsulfoxyd 437.  
 Dinitrodioxy-diphenyl 484,  
 486.  
 — diphenylmethan 488.  
 — oxyäthoxybenzol 543.  
 — pentadecylbenzol 456.  
 Dinitrodiphenyl-äther 119,  
 126, 127.  
 — diselenid 164.  
 — disulfid 157, 160.  
 — disulfoxyd 157, 160.  
 — sulfon 154, 158.  
 — sulfoxyd 154.  
 Dinitro-dirhodandiphenyl 488.  
 — ditolyläther 178, 192.  
 — guajacol 393, 394.  
 — hydrochinon 418.  
 Dinitrohydrochinon-acetat  
 418.  
 — diacetat 419.  
 — diisobutyläther 419.  
 — dimethyläther 418.  
 — methyläther 418, 419.  
 Dinitrokresol 180, 193, 207.  
 Dinitromethoxy-naphthalin  
 316.  
 — stilben 335.  
 — styrol 279.  
 — toluol 180, 207.  
 — trimethylbenzol 255.  
 — vinylbenzol 279.  
 Dinitromethyl-äthylacetoxy-  
 stilben 336.  
 — diphenyläther 200.  
 — diphenyläthersulfonsäure  
 200.  
 Dinitro-naphthol 308, 316.  
 — naphtholmethyläther 316.  
 — naphthylmercaptan 309.  
 Dinitrooxy-acetoxypenta-  
 decylbenzol 456.  
 — cymol 267.  
 — dimethylbenzol 240.  
 — dimethylstyrol 290.  
 — diphenyl 324.  
 Dinitrooxy-diphenyläther 405.  
 — hydrochinontriäthyläther  
 543.  
 — hydrochinontrimethyl-  
 äther 543.  
 — methoxybenzol 425; s. a.  
 Dinitrobrenzcatechin-  
 methyläther, Dinitro-  
 resorcinmethyläther.  
 — methoxytoluol 428.  
 — methylisopropylbenzol  
 267.  
 — naphthalin 308, 316.  
 — propylbenzol 249.  
 — stilben 335.  
 — styrol 277.  
 — tetrahydronaphthalin 291.  
 — toluol 180, 193, 207.  
 — trimethylbenzol 256.  
 — vinylbenzol 277.  
 Dinitro-phenetol 126, 127.  
 — phenol 125, 127, 128.  
 — phenoläthyläther 126.  
 — phenoxyessigsäure 127.  
 Dinitrophenyl-acetat 127.  
 — ätherglykolsäure 127.  
 — benzylsulfid 225.  
 — benzylsulfon 225.  
 — benzylsulfoxyd 225.  
 — dinitrotrimethylphenyl-  
 sulfid 256.  
 — formiat 126.  
 — mercaptan 162.  
 — mercaptoessigsäure 163.  
 — rhodanid 163.  
 — selenocyanid 165.  
 — selenocyanat 165.  
 — sulfonessigsäure 163.  
 — thioglykolsäure 163.  
 — tolyläther 200.  
 — trinitrophenyläther 141.  
 Dinitropyrogallol-dimethyl-  
 äther 541.  
 — trimethyläther 541.  
 Dinitroresorcin 404, 405.  
 Dinitroresorcin-äthyläther  
 405.  
 — diacetat 405.  
 — dimethyläther 404, 405.  
 — methyläther 404, 405.  
 — phenyläther 405.  
 Dinitro-rhodanbenzol 163.  
 — selenophenol 165.  
 Dinitroso-chlorphenylisothio-  
 harnstoff 149.  
 — phenylisothioharnstoff  
 146.  
 — tolylisothioharnstoff 211.  
 Dinitro-tetrahydronaphthol  
 291.  
 — tetramethoxydiphenyl-  
 methan 575.  
 — thioanisol 162.

- Dinitro-thionsaphthol 309.  
 — thiophenol 162.  
 — thymol, Äthyläther 267.  
 — trimethylanisol 255.  
 — trimethylbicycloheptanol 52.  
 — trimethylphenol 256.  
 — veratrol 393, 394.  
 — xlenol 240.  
 Dioxy-acetoxymethylnaphthalin 559.  
 — acetylmercaptanaphthalin 558.  
 Dioxyäthyl-amylobenzol 454.  
 — benzol 441, 442, 443, 444.  
 — diphenylpentan 496.  
 — phenylpentan 454.  
 Dioxy-anthracen 504.  
 — anthranol, Triacetat 562.  
 — benzhydrol 559.  
 — benzol 378, 398, 413.  
 — benzylfluoren 518.  
 — benzylinden 507.  
 — bischlorphenyläthan 491.  
 — bischlorphenylditolyläthan 525.  
 — bisdimethoxyphenylbutan 594.  
 — bismethoxyphenylbutan 576.  
 — bismethoxyphenylbutin 580.  
 — bistrioxoxyphenylbenzol 597.  
 — butylbenzol 450.  
 — chlorphenoxypropan 99, 101.  
 — chrysen 517.  
 — cymol 451, 452.  
 — diacetoxynaphthalin 573.  
 Dioxydiäthyl-acenaphthen 494.  
 — benzol 452.  
 — dihydroanthracen 503.  
 Dioxy-dianthranyl, Diacetat 530.  
 — dibenzalhexin 513.  
 — dibenzyl 490.  
 — dibenzyl-dihydroreten 527.  
 — dibromphenoxypropan 106.  
 — dicyclopentyl 377.  
 — dihydronaphthochinon 573.  
 — diisopropylbenzol 454.  
 Dioxydimethoxy-diäthyl-dihydroanthracen 579.  
 — tetraphenylmethan 583.  
 — triphenylmethan 581.  
 Dioxydimethyl-benzol 444, 446.  
 — bisthionaphthen 492.  
 — dihydrophenanthren 501.  
 — dihydroreten 504.  
 Dioxydimethyl-diisopropyl-dicyclohexyl 378.  
 — diisopropyl-diphenyl 496, 497.  
 — dinaphthyl 520.  
 — diphenyl 492.  
 Dioxydimethyldiphenyl-äther 432.  
 — methan 493.  
 — sulfid 428, 434.  
 — sulfon 430.  
 — sulfoxid 434.  
 Dioxydimethyl-naphthalin 483.  
 — phenanthren 507.  
 — tetraphenylmethan 525.  
 — triphenylmethan 516.  
 Dioxydinaphthyl 519.  
 Dioxydinaphthyl-bisdiphenyllyl 533.  
 — dihydroreten 532.  
 — disulfid 474, 477, 479, 481.  
 — methan 519.  
 — sulfid 470.  
 — sulfon 472.  
 — sulfoxid 472.  
 Dioxydiphenyl 484, 485.  
 Dioxydiphenyl-äthan 490, 492.  
 — äther, Acetat 416.  
 — amylen 502.  
 — anthracen, Dimethyläther 528.  
 — benzoacenaphthen 529.  
 — benzylbutan 517.  
 — benzylpropan 516.  
 — bicyclooctan 509.  
 — bisbromphenyläthan 523, 524.  
 — bischlorphenyläthan 523.  
 — bisdiphenyllyl 533.  
 — bisfluorphenyläthan 523.  
 — bisjodphenyläthan 524.  
 — butan 493.  
 — butin 506.  
 — butindibromid 501.  
 — butylen 501.  
 — decan 497.  
 — dibenzyl-octan 526.  
 — dihydroanthracen 526.  
 — dihydroreten 527.  
 — dinaphthyläthan 532.  
 — diphenyläthan 528.  
 — disulfid 407.  
 — ditolyläthan 525.  
 — hexan 495, 496.  
 — hexin 508.  
 — hexylen 502.  
 — methan 488, 489.  
 — naphthyläthan 521.  
 — octadienin 513.  
 — propan 492.  
 — sulfid 407, 425.  
 Dioxydiphenyl-sulfon 396, 407, 425.  
 — truxan 529.  
 Dioxyditolyl-äthan 494.  
 — butan 496.  
 — butin 508.  
 — dihydroreten 527.  
 — diphenylsuccindan 529.  
 — methan 493.  
 Dioxy-fencholan 376.  
 — fluorenylnaphthalin 521.  
 — hexamethoxytriphenyl-methan 597.  
 — hexamethyldicyclohexenyl 455.  
 — hydrinden 465.  
 — isoamylbenzol 453.  
 — isobutylbenzol 450.  
 — isopropylbenzol 449.  
 — jodphenoxypropan 109.  
 — kresoxypropan 171, 186, 201.  
 — mercaptanaphthalin 557.  
 Dioxymethoxy-benzhydrol 575.  
 — benzol 539, 542, 547.  
 — dimethylbenzol 553.  
 — methylisopropylbenzol 554.  
 — methylnaphthalin 558.  
 — methylphenylpropan 554.  
 — phenylpropan 553.  
 — propylbenzol 553.  
 — toluol 548, 549.  
 — triphenylcarbinol 582.  
 — triphenylmethan 565.  
 Dioxymethyldibenzylpropan 496.  
 Dioxymethyldiphenyl-butan 494, 495.  
 — pentan 496.  
 — pentin 508.  
 — propan 494.  
 Dioxymethyl-ditolyl-dihydroanthracen 527.  
 — isobutylbenzol 453.  
 Dioxymethylisopropyl-benzol 450, 451, 452.  
 — dibenzyl-dihydrophenanthren 527.  
 — dinaphthyl-dihydrophenanthren 532.  
 — diphenyl-dihydrophenanthren 527.  
 — ditolyl-dihydrophenanthren 527.  
 — phenanthren 508.  
 Dioxymethylmercaptobenzol 544.  
 Dioxymethylphenyl-butan 453.  
 — methoxyphenylbutan 561.  
 — propan 450.



Dioxyethyl-phenyltolyl-  
butan 496.  
— triphenylmethan 514, 515.  
Dioxy-naphthalin 468, 474,  
477, 480, 482.  
— naphthoxypropan 307.  
— naphthylfluoren 521.  
— pentadecylbenzol 456, 457.  
— phenanthren 505.  
— phenoxypropan 85.  
Dioxyphenylbismethoxy-  
phenyl-äthan 582.  
— propan 582.  
Dioxyphenyl-butan 450.  
— chlornaphthylsulfid 543.  
— mercaptopropan 144.  
— naphthylsulfon 544.  
— perinaphthinden, Äthyl-  
äther 518.  
— propan 448, 449.  
— tolyldihydroanthracen  
527.  
Dioxypropyl-benzol 447, 448.  
— borneol 535.  
— cyclohexanol 534.  
Dioxy-pyren 509.  
— reten 508.  
— stilben, Diacetate 499.  
— tetrabenzylhexan 526.  
— tetracyclohexylhexan 457.  
— tetradecylbenzol 455.  
— tetrahydrodianthranyl  
529.  
Dioxytetrakis-chlorphenyl-  
äthan 523.  
— dichlorphenyläthan 523.  
— dimethylphenyläthan 526.  
— diphenyllyditolyl 533.  
Dioxy-tetramethoxydiphenyl  
593.  
— tetramethyldicyclohexyl  
377.  
Dioxytetraphenyl-äthan 522.  
— butan 525.  
— butin 528.  
— ditolyl 532.  
— hexan 526.  
— methan 522.  
— propan 524.  
— xylol 530, 531.  
Dioxy-tetratolyläthan 526.  
— thionaphthol 557.  
— toluol 426, 428, 431, 437,  
439.  
— tribromphenoxypropan  
108.  
— trimethylisopropylidi-  
hydrophenanthren 504.  
Dioxytriphenyl-äthan 513.  
— carbinol 564, 565, 566.  
— carbinolperchlorat 564.  
— methan 510, 511.

Dioxytriphenyl-methoxy-  
phenylpropan 568.  
— propan 515, 516.  
Dioxy-Verbindungen  
 $C_nH_{2n}O_2$  369.  
—  $C_nH_{2n-2}O_2$  376.  
—  $C_nH_{2n-6}O_2$  378.  
—  $C_nH_{2n-8}O_2$  457.  
—  $C_nH_{2n-10}O_2$  468.  
—  $C_nH_{2n-12}O_2$  468.  
—  $C_nH_{2n-14}O_2$  484.  
—  $C_nH_{2n-16}O_2$  497.  
—  $C_nH_{2n-18}O_2$  504.  
—  $C_nH_{2n-20}O_2$  509.  
—  $C_nH_{2n-22}O_2$  509.  
—  $C_nH_{2n-24}O_2$  517.  
—  $C_nH_{2n-26}O_2$  519.  
—  $C_nH_{2n-28}O_2$  520.  
—  $C_nH_{2n-30}O_2$  521.  
—  $C_nH_{2n-32}O_2$  526.  
—  $C_nH_{2n-34}O_2$  528.  
—  $C_nH_{2n-36}O_2$  529.  
—  $C_nH_{2n-38}O_2$  530.  
—  $C_nH_{2n-40}O_2$  531.  
—  $C_nH_{2n-42}O_2$  532.  
—  $C_nH_{2n-44}O_2$  532.  
—  $C_nH_{2n-46}O_2$  532.  
—  $C_nH_{2n-50}O_2$  532.  
—  $C_nH_{2n-54}O_2$  533.  
—  $C_nH_{2n-66}O_2$  533.  
—  $C_nH_{2n-78}O_2$  533.  
Diphenäthyl-äther 238.  
— carbinol 332.  
Diphenanthryl-disulfid 340.  
— sulfid 340.  
Diphenol 484, 485.  
Diphenoxy-acetessigsäure-  
äthylester 91.  
— decan 85.  
— diäthyläther 84.  
— dodecan 85.  
— hexadecandicarbonsäure  
90.  
Diphenoxymalonsäure-äthyl-  
esteramid 91.  
— diäthylester 90.  
— diamid 91.  
Diphenoxy-octan 85.  
— tetraphenyläthan 522.  
— undecan 85.  
Diphenyl-acetoxynaphthyl-  
carbinol 521.  
— äther 84.  
— äthoxyphenyläthyl 358.  
— äthylenglykol 490, 492.  
— äthylenglykoldiacetat 492.  
— amyalkohol 332.  
— anisylbenzofulven 367.  
— arabit 586.  
— benzhydrol 364.  
— benzhydrolcarbinol 364.  
— benzocycloheptenol 359.

Diphenylbenzyl-äthylenglykol  
515.  
— carbinol 354.  
— telluroniumhydroxyd 234.  
Diphenylbis-bromphenyl-  
äthylenglykol 523, 524.  
— chlorphenyläthylenglykol  
523.  
— diphenyllylxylylenglykol  
533.  
— fluorphenyläthylenglykol  
523.  
— jodphenyläthylenglykol  
524.  
Diphenylbismethoxyphenyl-  
äthyl 526.  
— äthylenglykol 583.  
Diphenyl-bromphenylcarbinol  
351.  
— carbinol 325.  
— carbonat 88.  
— chlorphenylcarbinol 351.  
— dibenzyläthylenglykol 525.  
— dibenzylpropylalkohol 365.  
— dichlorphenylcarbinol 351.  
— dinaphthyläthylenglykol  
532.  
— diphenylenäthylenglykol  
526.  
— diselenid 164.  
— diselenidtetrabromid 164.  
— disulfid 148.  
— disulfoxyd 148.  
— ditellurid 167.  
— ditolyläthylenglykol 525.  
— dulcit 594.  
Diphenylenbisacetonylsulfid  
488.  
Diphenylenbisäthyl-sulfid 487.  
— sulfidhexajodid 487.  
— sulfidtetrabromid 487.  
— sulfon 487.  
— sulfoxyd 487.  
Diphenylenbisbenzyl-sulfid  
487.  
— sulfon 487.  
— sulfoxyd 487.  
Diphenylenbismethyl-sulfid  
486.  
— sulfidhexabromid 487.  
— sulfidhexajodid 487.  
— sulfidtetrabromid 487.  
— sulfon 487.  
— sulfoxyd 487.  
Diphenylenbis-schwefelchlorid  
488.  
— thioglykolsäure 488.  
— trichlormethylsulfid 488.  
Diphenylen-carbinol 334.  
— dimercaptan 486.  
Diphenyl-fluorphenylcarbinol  
365.  
— fulvanol 347.

- Diphenyl-galaktohexit 594.  
 — glycerin 560.  
 — hexadecylalkohol 334.  
 — methoxynaphthylcarbinol 521.  
 — methoxyphenyläthylen 358.  
 — naphthyläthylenglykol 521.  
 — naphthylcarbinol 362.  
 — nitrooxyphenylcarbinol 513.  
 — nitrophenylcarbinol 352.  
 — octadecylalkohol 334.  
 — oxalat 87.  
 — oxynaphthylcarbinol 520, 521.  
 — pentamethylenäthylenglykol 503.  
 — phenäthylcarbinol 356.  
 — phenylacetylenylcarbinol 359.  
 — phosphat 95.  
 — phosphit 94.  
 — propylalkohol 331.  
 — propylenglykol 492.  
 — selenid 164.  
 — sulfid 143.  
 — sulfiddibromid 144.  
 — sulfiddichlorid 144.  
 — sulfit 93.  
 — sulfon 144.  
 — sulfoxyd 144.  
 — telluretinbase 167.  
 — tellurid 165.  
 Diphenyltellurid-dibromid 166.  
 — dichlorid 166.  
 — diiodid 166.  
 Diphenyl-telluroxyd 165.  
 — tetramethylenäthylenglykol 503.  
 — tetramethylenglykol 493.  
 — thiophosphat 96.  
 — tolylcarbinol 355.  
 — trimethoxyphenylpropylen 567.  
 — trisulfid 148.  
 — vinylacetat 336.  
 — vinylalkohol 336.  
 — xylylcarbinol 356.  
 Diphenylloxy-äthylendicarbonsäure 324.  
 — fumarsäure 324.  
 Dipikrinsäure 485.  
 Dipikryl-selenid 165.  
 — sulfid 163.  
 — sulfon 163.  
 Dipropyl-benzylcarbinol 273.  
 — bromessigsäurementhyl-ester 23.  
 — cyclohexylcarbinol 33.  
 Dipropyl-malonsäurebisnitrobenzylester 224.  
 — oxymethylphenylcarbinol 454.  
 — phenol 272.  
 — phenylcarbinol 273.  
 Dipseudocumylcarbinol 333.  
 Dipulegyläther 43.  
 Dipyrogallol 593.  
 Diresorcin 573; Äther 574.  
 Dithiobernsteinsäurediphenyl-ester 145.  
 Dithiobrenzcatechin 397.  
 Dithiobrenzcatechin-diacetat 397.  
 — diessigsäure 397.  
 — dimethyläther 397.  
 — dipikryläther 397.  
 Dithiocarbamidsäure-phen-äthylester 239.  
 — phenylamylester 269.  
 — phenylpropylester 253.  
 Dithiocarbazinsäure-benzyl-ester 229.  
 — nitrobenzylester 231.  
 Dithiohydrochinon 422.  
 Dithiohydrochinon-bis-trichlor-methyläther 423.  
 — dibenzyläther 422.  
 — diessigsäure 423.  
 — dinaphthyläther 423.  
 — diphenyläther 422.  
 — dipikryläther 422.  
 — ditolyläther 422.  
 — phenyläthertolyläther 422.  
 Dithiokohlensäure-äthylester-menthylester 25.  
 — benzylester 221.  
 — benzylestercarboxyäthylamid 229.  
 — benzylestercarboxymethylamid 229.  
 — benzylesterhydrazid 229.  
 — benzylestermethylcarboxymethylamid 229.  
 — bisnitrobenzylester, Semicarbazon 232.  
 — diphenylester 146.  
 — menthylesterbenzylester 228.  
 — methylesterbenzylester, Semicarbazon 229.  
 — methylestermenthylester 25.  
 — methylesternitrobenzylester 231.  
 — methylesternitrobenzylester, Semicarbazon 232.  
 — phenäthylesteramid 239.  
 Dithiomalonsäurediphenyl-ester 145.  
 Dithiooxalsäurediphenylester 145.  
 Dithiooxalsäureditolylester 210.  
 Dithioresorcin 408.  
 Dithioresorcin-bis-trichlor-methyläther 409.  
 — diäthyläther 409.  
 — dibenzyläther 409.  
 — diessigsäure 409.  
 — dimethyläther 408.  
 — dipikryläther 409.  
 Dithymol 497.  
 Dithymylsulfid 266.  
 Ditolubenzyl-äther 241, 248.  
 — disulfid 241, 248.  
 — sulfid 248.  
 — sulfon 248.  
 — sulfoxyd 248.  
 Ditoly-äther 171, 186, 200.  
 — äthylenglykol 494.  
 — arabit 586.  
 — carbinol 331.  
 — carbonat 172, 201.  
 — disulfid 212.  
 — disulfon 212.  
 — disulfoxyd 181, 212.  
 — dulcitol 595.  
 — glycerin 561.  
 — oxalat 187, 201.  
 — selenid 182.  
 — sorbit 595.  
 — sulfid 209.  
 — sulfid 172, 187, 202.  
 — sulfon 208, 209.  
 — tellurid 182, 196, 216.  
 Ditolytellurid-dibromid 183, 196, 216.  
 — dichlorid 183, 196, 216.  
 — diiodid 183, 196, 216.  
 — dinitrat 183.  
 Ditoly-telluroxyd 182, 196, 216.  
 — tetrasulfid 212.  
 — trisulfid 212.  
 Divarin 448.  
 Dixyl-äther 241, 248.  
 — disulfid 241, 248.  
 — sulfid 248.  
 — sulfon 248.  
 — sulfoxyd 248.  
 Dodekamethylenglykoldi-phenyläther 85.  
 Duotal 386.  
 E.  
 Elemicin 556.  
 Elemol 66.  
 Enneamethoxytriphenyl-methan 598.  
 Enneaoxy-Verbindung 598.  
 Epiborneol 53.  
 Epibornylxanthogensäure 53.

Epibornylxanthogensäure-methylester 53.  
 Epicampherpinakon 456.  
 Estragol 283.  
 Estragoldibromid 249.  
 Essigsäure- s. a. Acetoxy-, Acetyl-.  
 Essigsäure-benzhydriylester 328.  
 — benzyylester 220.  
 — bornylester 49.  
 — dinitrophenylester 127.  
 — isobornylester 52.  
 — menthylester 21.  
 — naphthylester 307, 313.  
 — nitrobenzyylester 223.  
 — nitrophenylester 115, 117, 120.  
 — phenylester 87.  
 — tolylester 172, 187, 201.  
 — trinitrophenylester 141.  
 Estragol 283.  
 Eucalyptusöl, Alkohol  $C_{15}H_{26}O$  aus — 68.  
 Eudesmol 66.  
 Eugenol 461.  
 Eugenol-acetat, Ozonid 463.  
 — äthyläther 463; polymerer 463.  
 — allyläther 463.  
 — bromäthyläther 463.  
 — chloracetat 463.  
 — diäthylaminoäthyläther 464.  
 — isovalerianat 463.  
 — kohlen säurechlorid 463.  
 — kohlen säurediäthylamino-äthylester 463.  
 — methyläther 462.  
 — nitrobenzyläther 463.  
 — vinyläther 463.  
 Euresol 402.

## F.

Faradiol 468.  
 Fenchocamphorol 37, 38.  
 Fencholenalkohol 44.  
 Fenchon, Dioxyverbindung  $C_{10}H_{16}O_2$  aus — 377.  
 Fenchylalkohol 45, 46, 47.  
 Fenchylxanthogensäure-äthyl-ester 46.  
 — methylester 46.  
 — thioanhydrid 46.  
 Fluor-anisol 98.  
 — benzhydrol 327.  
 — benzylalkohol 222.  
 — dinitrophenol 123.  
 Fluorenalkohol 334.  
 Fluorenol 334.  
 Fluorenylacetat 334.  
 Fluornitro-anisol 121, 122.  
 — phenetol 121.

Fluor-nitrophenol 121.  
 — phenetol 97, 98.  
 — phenol 97, 98.  
 Formaldehyd-bismethylcyclohexylacetal 8, 9, 10.  
 — dibenzylmercaptal 227.  
 — dicyclohexylacetal 6.  
 — diphenylmercaptal 145.  
 — ditolylmercaptal 209.  
 Fumarsäure-bisnitrobenzyl-ester 224.  
 — dimenthylester 24.  
 — menthylester 24.

## G.

Glycerin-äthylätherphenyl-äther 86.  
 — bisbromphenyläther 106.  
 — bisdinitrophenyläther 126.  
 — bismethoxyphenyläther 385.  
 — bisnitrophenyläther 115, 120.  
 — bistribromphenyläther 108.  
 — carvacryläther 262.  
 — chlormethylphenyläther 188.  
 — chlormethylphenyläther-carbaminat 203.  
 — chlorphenyläther 99, 101.  
 — dibromphenyläther 106.  
 — dicarvacryläther 262.  
 — dimethylätherbenzyläther 220.  
 — dinaphthyläther 307.  
 — diphenyläther 86.  
 — dipikryläthernitrat 141.  
 — jodmethoxyphenyläther 391.  
 — jodphenyläther 109.  
 — methoxyphenyläther 385.  
 — naphthyläther 307.  
 — nitrophenyläther 115, 120.  
 — phenyläther 85.  
 — thymyläther 265.  
 — tolyläther 171, 186, 201.  
 — tribromphenyläther 108.  
 Glycinphenylester 92.  
 Glykokoll-dithiocarbonsäure-benzyylester 229.  
 — menthylester 27.  
 Glykolsäure-menthyläther 25.  
 — menthyläthermenthylester 28.  
 Glykoseresorcin 401.  
 Glyoxaltetrakisanitrophenylmercaptal 155.  
 Gonystylol 68.  
 Grotan 188.  
 Guäthol 384.  
 Guajacharzsäure 578.

Guajacharzsäure-diäthyläther 579.  
 — dimethyläther 578.  
 Guajacol 382.  
 Guajacol- s. a. Brenzocatechin-methyläther-.  
 Guajacol-äthyläther 384.  
 — allophanat 386.  
 — allyläther 384.  
 — carbonat 386.  
 Guajacolkohlensäure-äthyl-ester 386.  
 — chlorid 386.  
 — diäthylaminoäthylester 386.  
 — methylester 386.  
 Guajacol-phosphit 388.  
 — phosphorsäure 388.  
 — vinyläther 384.  
 Guajadol 390.  
 Guajol 68; Trioxyverbindung  $C_{15}H_{26}O_3$  aus — 535.  
 Gurjunenalkohol 276.

## H.

Heptabromoxyisopropylbenzol 254.  
 Heptachlor-dioxyhemibrenzocatechinäther 542.  
 — trioxydiphenyläther 542.  
 Heptadecyl-diphenylcarbinol 334.  
 — phenylcarbinol 277.  
 Heptakosyl-dinaphthylcarbinol 361.  
 — diphenylcarbinol 334.  
 — ditolylcarbinol 334.  
 Heptaoxymethoxytriphenylmethan 597.  
 Heptaoxy-Verbindungen 596.  
 Hexaacetoxydiphenyl 593.  
 Hexabrom-diacetoxymethoxypropylbenzol 450.  
 — dioxybismethylmercaptodibenzyl 576.  
 — dioxydiphenyl 485.  
 — dioxydiphenylcetylen 504.  
 — diresorcin 574.  
 — oxybutylbenzol 258.  
 — oxyisopropylbenzol 253.  
 — oxymethylisopropylbenzol 267.  
 — tetraoxydiphenyl 574.  
 — thymol 267.  
 Hexachlor-äthoxytriacetoxydiphenyläther 570.  
 — diresorcin 574.  
 — methoxytriacetoxydiphenyläther 570.  
 — phenol 104.  
 — tetraoxydiphenyl 574.  
 — trioxyäthoxydiphenyläther 570.

**Hexachlortrioxymethoxy-**  
 diphenyläther 570.  
**Hexahydro-anisol s. Methyl-**  
 cyclohexyläther.  
 — benzylalkohol 11.  
 — brenzcatechindiäthyläther  
 370.  
 — carvacrol 19.  
 — hydrochinon 370.  
 — kresol 8, 9, 10.  
 — phenol 4.  
 — pyrogallol 533.  
 — resorcin 370.  
 — selenophenol 7.  
 — thiokresol 9, 10, 11.  
 — thiophenol 6.  
 — thymol 20; s. a. Thymo-  
 menthol.  
**Hexamethoxy-acetoxytri-**  
 phenylmethan 596.  
 — diacetoxytriphenylmethan  
 597.  
 — diphenyl 592.  
 — triphenylcarbinol 596.  
 — triphenylmethan 595.  
**Hexamethylbenzhydrol 333.**  
**Hexamethylen-glykolphenyl-**  
 äther 85.  
 — tetraminbrenzcatechin  
 381.  
**Hexanitro-dioxydiphenyl 485.**  
 — diphenyläther 141.  
 — diphenylselenid 165.  
 — diphenylsulfid 163.  
 — diphenylsulfon 163.  
 — diresorcin 574.  
 — methylidiphenyläther 200.  
 — tetraoxydiphenyl 574.  
**Hexaoxy-benzol 592.**  
 — dibenzylhexan 594.  
 — diphenyl 593.  
 — diphenylhexan 594.  
 — ditolyhexan 595.  
 — phenylbenzylheptan 594.  
**Hexaoxy-Verbindungen**  
 $C_{11}H_{2n}O_6$  587.  
 $C_{11}H_{2n-6}O_6$  592.  
 $C_{11}H_{2n-14}O_6$  592.  
 $C_{11}H_{2n-18}O_6$  595.  
 $C_{11}H_{2n-22}O_6$  595.  
 $C_{11}H_{2n-30}O_6$  596.  
**Hexyl-naphthylcarbinol 322,**  
 323; Ester 322, 323.  
 — phenyläther 82.  
 — phenylcarbinol 272.  
**Homo-borneol 56.**  
 — brenzcatechin 431.  
 — brenzcatechindimethyl-  
 äther 432.  
 — camphenol 64.  
 — cedrenol 276.  
 — fenchylalkohol 55.  
 — limonenol 64.  
 — pinenol 64.  
 — terpinhydrat 376.

Homoveratrol 432.  
 Honduol 507.  
**Hydratropaalkohol 254.**  
**Hydrazin-carbonsäuremeth-**  
 oxyphenylester 386.  
 — carbonsäurephenylester  
 89.  
 — diphosphorsäuretetra-  
 phenylester 96.  
**Hydrazinoameisensäure-**  
 phenylester 89.  
**Hydrindenglykol 465.**  
**Hydro-anisoin 576.**  
 — benzoin 490.  
 — chinon 413.  
**Hydrochinon-äthyläther 416.**  
 — bisbromisovalerianat 417.  
 — bischloracetat 417.  
 — bisjodisovalerianat 417.  
 — bistriphenylmethyläther  
 416.  
 — diacetat 416.  
 — diäthyläther 416.  
 — diisobutyläther 416.  
 — dimethyläther 416.  
 — methyläther 415.  
 — methylätheracetat 416.  
**Hydro-cörulignon 593.**  
 — juglon 558.  
 — lapacholtriacetat 560.  
 — phloron 446.  
 — toluoin 494.  
 — urushiol 456.  
 — urushioldiacetat 456.  
 — urushioldimethyläther 456.  
 — zimtalkohol 252.

## I.

**Imino-bischlornaphthylsulfid**  
 319.  
 — bischlornitrophenylsulfid  
 162.  
 — bisnitromethylphenyl-  
 sulfid 215.  
 — bisnitrophenylsulfid 158,  
 161.  
 — diessigsäuredimenthylester  
 28.  
**Inden-oxybromid 286.**  
 — oxychlorid 286.  
**Inosit 587, 588.**  
**Inosit-äthylätherpentaacetat**  
 589.  
 — bromhydrin 585.  
 — bromhydrinpentaacetat  
 585.  
 — chlorhydrin 584.  
 — chlorhydrinpentaacetat  
 584, 585.  
 — chlorhydrintriacetat 584.  
 — diäthyläther 589.  
 — diäthyläthertetraacetat  
 589.

**Inosit-dibromhydrin 568.**  
 — dibromhydrindiacetat 569.  
 — dibromhydrintetraacetat  
 569.  
 — dibromhydrintriacetat 569.  
 — dichlorhydrin 568.  
 — dichlorhydrintetraacetat  
 568.  
 — dichlorhydrintriacetat 568.  
 — dimethyläthertetraacetat  
 589.  
 — dimethyläthertriacetat  
 589.  
 — dipyrophosphorsäure 591.  
 — hexaacetat 589.  
 — hexaphosphorsäure 590.  
 — methyläther 587, 589.  
 — methylätherpentaacetat  
 587, 589.  
 — pentaphosphorsäure 590.  
 — phosphorsäure 590.  
 — tetraphosphorsäure 590.  
 — triacetat 589.  
 — triphosphorsäure 590.  
**Isoamyl-benzhydryläther 326.**  
 — benzyläther 219.  
 — cyclopropylcarbinol 17.  
 — dichlorphenyläther 103.  
 — menthanol 34.  
 — nitrophenylcarbonat 115.  
 — phenyläther 82.  
**Iso-bisoxynaphthylsulfid 469;**  
 Diacetat 474.  
 — borneol 51.  
**Isobornyl-acetat 52.**  
 — formiat 52.  
 — isovalerianat 52.  
**Isobutyl-cyclopropylcarbinol**  
 14.  
 — diphenyläthylenglykol  
 496.  
 — diphenylcarbinol 332.  
 — hydrobenzoin 496.  
 — phenylcarbinol 269.  
 — thiocarbaminsäurebenz-  
 hydylester 328.  
**Iso-camphan, flüssiges 49.**  
 — cryptomeriol 67.  
 — elemicin 556.  
 — eugenol 459.  
**Isoeugenol-acetat 460.**  
 — äthyläther 460.  
 — isovalerianat 460.  
 — kohlenensäurechlorid 460.  
 — methyläther 460.  
 — methylätherbromhydrin  
 553.  
 — methylätherdibromid 448.  
 — ozonid 460.  
 — propyläther 460.  
**Isofenchyl-acetat 47.**  
 — alkohol 47.  
 — xanthogensäureamid 47.  
 — xanthogensäuremethyl-  
 ester 47.

- Iso-hexylcyclopropylcarbinol 31.  
 — homobrenzcatechin 426.  
 — hydrobenzoin 490.  
 — inosit 591.  
 — menthol 29.  
 Isonaphthalin-sulfonaphthochinon 557.  
 — sulfoxyddiacetoxynaphthalin 557.  
 — sulfoxydnaphthochinon 557.  
 Iso-naphthofluorenol 348.  
 — naphtholsulfid 469; Diacetat 473.  
 — naphtholsulfon 472.  
 — pinoldibromid 43.  
 Isopropenyl-dibenzylcarbinol 338.  
 — dinitrophenyläther 126.  
 — naphthol 328.  
 — phenol 283, 284.  
 — phenoxyessigsäure 285.  
 Isopropyl-acetessigsäurementhyylester 27.  
 — allyltolylcarbinol 297.  
 — anisalinden 347.  
 — anisylinden 345.  
 — bicyclohexanol 37.  
 — cyclohexandiol 372.  
 — cyclohexanol 15.  
 — cyclopentanol 14.  
 — dimethylphenyläther 244.  
 — diphenylcarbinol 331.  
 Isopropylidenbis-benzylsulfid 227.  
 — benzylsulfon 228.  
 — benzylsulfoxyd 228.  
 — oxyphenyläther 402.  
 Isopropyl-isopropylcyclopentylcyclopentanol 60.  
 — malonsäurebisnitrobenzylester 223.  
 — methoxybenzalinden 347.  
 — methoxyphenylbenzofulven 347.  
 — methylenbicyclohexanol 62.  
 — oxydimethylbenzol 244.  
 — phenylcarbinol 259.  
 Isopulegol 43.  
 Isopulegol-hydrat 375.  
 — phosphinsäure 43.  
 Isopurpurogallon 538.  
 Isovaleriansäure-benzylester 220.  
 — bornylester 49.  
 — dimethylphenylester 241.  
 — isobornylester 52.  
 — menthyylester 22.  
 — phenylester 87.  
 — thymylester 266.  
 — tolylester 172, 187, 201.  
 Isovalerylcarbamidsäurebornylester 51.  
 Isovalerylglykolsäure-bornylester 51.  
 — isobornylester 52.  
 — menthyylester 26.  
 — thymylester 266.  
 Isovaleryloxyessigsäurebornylester 51.  
 — isobornylester 52.  
 — thymylester 266.
- J.
- Jod-acetoxypheyljodidohlorid 111.  
 — äthylphenyläther 81.  
 — amylphenyläther 82.  
 — anisol 109.  
 Jodbrenzcatechin-dimethyläther 390.  
 — methyläther 390.  
 — methylätheracetat 391.  
 Jod-butylphenyläther 82.  
 — cyclohexandioläthyläther 370.  
 — cyclohexandioläthyläther 370.  
 — cyclohexanol 6.  
 — dimethoxyäthoxybenzol 541.  
 — dimethoxypropylbenzol 449.  
 — dimethyldiphenylsulfon 247.  
 — dinitrophenol 129.  
 Joddiphenyl-sulfid 153.  
 — sulfon 153.  
 — sulfoxyd 153.  
 Jodessigsäure-menthyylester 22.  
 — phenylester 87.  
 — thymylester 265.  
 Jod-guajacol 390.  
 — hexylphenyläther 82.  
 — jodo-phenol 111.  
 — jodosophenylacetat 111.  
 — mercaptotoluol 182.  
 Jodmethoxy-äthoxypropylbenzol 449.  
 — äthylbenzol 237.  
 — toluol 177, 205.  
 Jodmethyl-cyclohexanol 11.  
 — diphenylsulfon 208.  
 — mercaptotoluol 182, 213.  
 — phenylcarbinol 237.  
 — phenylcyclohexanol 296.  
 Jodnitro-acetoxytoluol 207.  
 — anisol 124.  
 — brenzcatechindimethyläther 393.  
 — hydrochinondimethyläther 418.  
 Jodnitro-kresol 180, 206.  
 — methoxytoluol 180, 206.  
 — oxytoluol 180, 206.  
 — phenol 124.  
 — veratrol 393.  
 Jodo-diphenylsulfon 153.  
 — methyldiphenylsulfon 208.  
 — phenyltolylsulfon 208.  
 Jodoso-dimethyldiphenylsulfon 247.  
 — diphenylsulfon 153.  
 — methoxytoluol 205.  
 — methyldiphenylsulfon 208.  
 — phenol 109.  
 Jodosophenyl-acetat 109.  
 — dimethylphenylsulfon 247.  
 — tolylsulfon 208.  
 Jodosotrichlormethylmercaptotoluol 182.  
 Jodoxy-äthylbenzol 237, 238.  
 — cymol 267.  
 — dimethylbenzol 246.  
 — methoxymethylisopropylbenzol 451.  
 — methoxypropylbenzol 449.  
 — methylisopropylbenzol 267.  
 — phenyljodidohlorid 111.  
 Jodphenol 109.  
 Jodphenyl-acetat 109.  
 — äthylalkohol 237, 238.  
 — cyclohexanol 294.  
 — dimethylphenylsulfon 247.  
 — mercaptan 152.  
 — mercaptoacetaminopropionsäure 154.  
 — mercaptursäure 154.  
 Jodphenylsulfon-acetamidoximbenzyläther 222.  
 — dichloressigsäurenitril 153.  
 — propionsäureamid 153.  
 — propionsäureamidoxim 153.  
 — propionsäurenitril 153.  
 — thiopropionsäureamid 154.  
 Jod-phenyltolylsulfon 208.  
 — phloroglucintrimethyläther 547.  
 — propionsäurementhyylester 22.  
 — propylphenyläther 81.  
 — resorcindimethyläther 403, 404.  
 — thioanisol 152.  
 — thiokresol 182.  
 — thiophenetol 153.  
 — thiophenol 152.  
 — thymol 267.  
 — trichlormethylmercaptotoluol 182.  
 — veratrol 390.  
 — xylenol 246.  
 Juglon-dibromid 558.  
 — dichlorid 558.

## K.

- Kohlensäureäthylester- s. a. Carbäthoxyoxy-.
- Kohlensäureäthylester-benzylhydroxylamid 222.
- brommethoxyphenylester 390.
- brommethylphenylester 190.
- chlormethylphenylester 188.
- dibromnitromethylphenylester 193.
- mercaptophenylester 407, 421.
- methoxyphenylester 386.
- methylmercaptophenylester 407.
- methylsulfonphenylester 407.
- naphthylester 307.
- nitrovinylphenylester 278.
- oxyphenylester 402.
- Kohlensäurebenzyl-ester-hydroxylamid 221.
- esterureid 221.
- phenylesteramid 325.
- Kohlensäurebis-brommethoxyphenylester 390.
- brommethylphenylester 190.
- butylphenylester 259.
- chlormethylphenylester 174, 188.
- dichlormethylphenylester 174, 204.
- dinitromethoxyphenylester 394.
- methoxyphenylester 386.
- nitromethoxyphenylester 392.
- nitrophenylester 120.
- trichlormethylphenylester 189.
- triphenylmethylester 350.
- Kohlensäurechlormethylesterphenylester 88.
- Kohlensäurediäthylamino-äthylester-menthylester 24.
- methoxyallylphenylester 463.
- naphthylester 313.
- nitrophenylester 117, 120.
- thymylester 265.
- Kohlensäure-dichlormethylesterphenylester 88.
- diphenylester 88.
- diphenylesterallylimid 89.
- diolylester 172, 201.
- isocamylesternitrophenylester 115.
- menthylesteramid 24.

- Kohlensäurementhylester-bromisovalerylamid 24.
- chlorid 24.
- trichloroxyäthylamid 24.
- Kohlensäuremethylester-brommethylphenylester 190.
- chlormethylphenylester 188.
- dinitropropylphenylester 250.
- methoxyphenylester 386.
- naphthylester 313.
- nitrophenylester 120.
- phenylester 88.
- Kohlensäure-naphthylester-chlorid 313.
- naphthylesterdimethylamid 313.
- nitrophenylesterchlorid 117, 120.
- phenylester 88.
- Kohlensäurephenylester-amid 88.
- chlorid 88.
- diäthylamid 88.
- dimethylamid 88.
- ureid 89.
- Kohlensäure-thymylester-chlorid 265.
- trichlormethylesterphenylester 88.
- Kresol 432.
- Kresolchloracetat 432.
- Kresol 168, 169, 183, 196.
- Kresol-äthyläther 171, 186, 199.
- methyläther 171, 186, 199.
- Kresorcin 428.
- Kresoxy-äthylamin 172.
- äthylpropylmalonsäure-diäthylester 202.
- essigsäure 172, 201.
- essigsäureäthylester 172, 187, 202.
- essigsäureamid 202.
- essigsäurechlorid 202.
- isobuttersäure 202.
- isobuttersäureäthylester 202.
- isobuttersäureamid 202.
- Kresylacetat 172, 187, 201.

## L.

- Lackmold 399.
- Lackmosol 399.
- Lävulinsäure-menthylester 26.
- nitrobenzylester 224.
- LAUTEMANN'S Rot 112.
- Ledol 68.
- Ledumcampher 68.
- Leukonaphthazarin 573.
- Limonen, Alkohol  $C_{11}H_{18}O$  aus — 64.
- Lupeol 323.

## M.

- Maleinsäurebisnitrobenzylester 224.
- Malondihydroxamsäure 641.
- Malonsäurebisnitrobenzylester 223.
- Menthadienol 61.
- Menthandiol 373, 374, 375.
- Menthanol 19, 20, 29, 30.
- Menthantetrol 569.
- Menthantriol 534.
- Menthendiol 376, 377.
- Menthenol 38—43.
- Menthol 20, 28.
- Menthol-glucuronsäure 21.
- urethan 24.
- Menthonpinakon 378.
- Menthylacetat 21.
- allophanat 24.
- bromacetat 22.
- brombutyrat 22.
- bromcapronat 22.
- brommyristinat 23.
- brompalmitat 23.
- brompropionat 22.
- bromvalerianat 22.
- butyrat 22.
- carbamat 24.
- chloracetat 21.
- chlorpropionat 22.
- crotonat 23.
- dichloracetat 21.
- formiat 21.
- isovalerianat 22.
- jodacetat 22.
- jodpropionat 22.
- kohlensäurechlorid 24.
- myristinat 23.
- nitroacetat 22.
- cleat 23.
- oxyessigsäure 25.
- oxyessigsäurementhylester 26.
- palmitat 23.
- phenol 298.
- phenyläther 83.
- propionat 22.
- pyruvat 26.
- schwefelsäure 28.
- stearat 23.
- succinat 23.
- thiokohlensäuredisulfid 25.
- thiokohlensäurementhyl-xanthogensäureanhydrid 25, 28.
- trichloracetat 21.
- triphenylmethyläther 350.
- valerianat 22.
- Menthylxanthogensäure-äthylester 25.
- benzhydriylester 328.
- benzylester 228.
- methylester 25.
- thioanhydrid 25, 28.

- Menthylxanthogensäure-tri-phenylmethylester** 353.  
**Mercapto-äthylbenzol** 235.  
 — benzol 142.  
 — dimethylbenzol 242, 244, 247.  
 — naphthalin 309, 316.  
 — phenanthren 340.  
 — propylbenzol 253.  
 — toluol 207, 224.  
 — triphenylmethan 352.  
**Mesitol** 256.  
**Mesitolmethylläther** 256.  
**Mesitylcarbinol** 268.  
**Methandisulfonsäure-bismethoxyphenylester** 388.  
 — diphenylester 93.  
 — ditolyester 173, 187, 202.  
 — phenylesteramid 94.  
**Methionol** 93.  
**Methionsäure-bismethoxyphenylester** 388.  
 — diphenylester 93.  
 — ditolyester 173, 187, 202.  
 — phenylesteramid 94.  
**Methoxyacetoxy-allylbenzol** 461, 463.  
 — benzylacetat 551.  
 — benzylalkohol 551.  
 — naphthalin 478, 482.  
 — propenylbenzol 460.  
 — propylbenzol 448.  
 — stilben 498.  
 — stilbendibromid 490.  
 — toluol 439, 440.  
**Methoxyäthoxy-allylbenzol** 463.  
 — benzol 384.  
**Methoxyäthoxybenzyl-acetat** 551.  
 — alkohol 550.  
 — allophanat 551.  
 — chlorid 432.  
**Methoxyäthoxy-diphenylmethan** 489.  
 — propenylbenzol 460, 461.  
 — stilben 498.  
 — toluol 440.  
**Methoxy-äthylbenzol** 234, 238.  
 — äthylbutylbenzol 271.  
 — allylbenzol 282, 283.  
 — allyloxyallylbenzol 461, 463.  
 — benzalhydrinden 342.  
 — benzalinden 346.  
 — benzhydrol 489.  
 — benzol 79.  
**Methoxybenzyl-acetat** 439, 440.  
 — alkohol 439, 440.  
 — allophanat 440.  
 — azid 181, 195, 207.  
 — benzalinden 363.  
 — bromid 176, 191, 204.  
 — butyrat 440.  
 — chlorid 189, 204.  
**Methoxybenzyl-diphenylmethyleninden** 367.  
 — hydrinden 337.  
 — inden 342.  
 — isopropylideninden 347.  
 — pentan 271.  
**Methoxy-bischlorphenylpentadien** 344, 345.  
 — bromäthoxyallylbenzol 463.  
 — bromäthoxybenzol 384.  
 — bromcyclobutyl-diphenylmethan 338.  
 — brommethylbenzol 176, 191, 204.  
 — butylbenzol 257.  
 — carbäthoxyoxymethylen-naphthalin 484.  
**Methoxychlor-acetoxyallylbenzol** 463.  
 — acetoxy-naphthalin 478, 482.  
 — acetoxytoluol 432.  
 — methylbenzol 189, 204.  
 — methylnaphthalin 320.  
**Methoxydiacetoxy-benzhydrol** 575.  
 — benzol 542.  
 — trimethylbenzol 554.  
**Methoxy-diäthylaminoäthoxyallylbenzol** 464.  
 — diazobenzolimid 142.  
 — dibenzyl 329.  
 — dimethylallylbenzol 293.  
 — dimethylbenzol 241, 245.  
 — dimethylpropylbenzol 270.  
 — diphenyl 324.  
 — diphenylläther 384.  
 — diphenylmethan 324, 325.  
 — fluorenylinden 362.  
 — hydrinden 286.  
 — isoamylbenzol 269.  
 — isobutylbenzol 258.  
 — isohexylbenzol 271.  
 — isopropenylbenzol 284, 285.  
**Methoxyisovaleryloxy-allylbenzol** 463.  
 — propenylbenzol 460.  
**Methoxy-mercaptobenzol** 406, 419.  
 — mercaptodiphenylsulfon 397.  
 — methoxyphenylbutylen 287.  
 — methylacetylenylbenzol 299.  
 — methylchloracetylenylbenzol 299.  
 — methylen-naphthalin 323.  
**Methoxymethyl-isopropenylbenzol** 268.  
 — isopropylbenzol 260.  
 — menthylläther 21.  
 — mercaptobenzol 420.  
**Methoxymethyl-mercaptodiphenylsulfon** 397.  
 — mercaptonaphthalin 475, 478, 481.  
 — mercaptotoluol 434.  
 — naphthalin 320.  
 — phenyljodidchlorid 205.  
 — phenylsulfid 144.  
 — propenylbenzol 287.  
 — santalyläther 275.  
 — sulfon-naphthalin 478, 481.  
 — sulfon-toluol 434.  
**Methoxy-naphthalin** 306, 312.  
 — naphthylcarbinol 483.  
 — naphthylmethylen-sulfon-naphthyläther 470.  
 — oxybenzhydrylnaphthalin 521.  
 — perylen 361.  
 — phenoxypropionsäure 387, 403.  
**Methoxyphenyl-acetat** 416.  
 — acetylen 299.  
 — äthylalkohol 443.  
 — benzhydrylbenzofulven 367.  
 — benzofulven 346.  
 — dinaphthylcarbinol 528.  
 — dinaphthylmethan 366.  
 — fluoren 358.  
 — fulven 324.  
 — naphthylcarbinol 509.  
 — phosphorsäure 388.  
 — phosphorsäuredichlorid 388.  
 — propan 250, 252.  
 — propylen 280.  
 — propylenglykol 553.  
 — sulfonacetou 396.  
 — sulfonidibromessigsäure-nitril 396.  
 — sulfondichloroessigsäure-nitril 396.  
 — sulfonessigsäurenitril 396.  
 — vinylidennaphthalin 357.  
**Methoxy-propenylbenzol** 280, 281.  
 — propionsäurementhyylester 26.  
 — propylbenzol 249, 250.  
 — propylcyclohexan 15.  
 — propyloxypropenylbenzol 460.  
 — stilben 335.  
 — styrol 277, 278, 279.  
 — thiophenol 406, 419.  
 — toluol 171, 186, 199; s. a. Methylenyläther.  
 — triacetoxy-methylanthracen 580.  
 — trimethylbenzol 255, 256.  
 — trimethylstyrol 293.  
 — triphenylcarbinol 510, 511; Perchlorat 512.  
 — triphenylchlormethan 349.



- Methoxy-triphenylmethan 348, 350.  
 — vinylbenzol 277, 278, 279.  
 — vinyloxyallylbenzol 463.  
 Methylacetessigsäurementhyl-  
 ester 26.  
 Methylacetoxy-naphthylsulfid  
 476, 478, 481.  
 — naphthylsulfon 481.  
 — phenylsulfid 421.  
 — phenylsulfoxyd 421.  
 Methylacetyltriphenylmethyl-  
 schwefelamid 354.  
 Methyläthyl-allylcyclohexe-  
 nol 64.  
 — benzylcarbinol 269.  
 — borneol 58.  
 — cyclohexandiol 372.  
 — cyclohexanol 15.  
 — diphenyläthylenglykol  
 494.  
 — isopropylcyclohexanol 33.  
 — isopropylidencyclohexanol  
 56.  
 — malonsäurebisnitroben-  
 zylester 223.  
 Methyläthylol- s. a. Methyl-  
 oxyäthyl-.  
 Methyläthylol-cyclohexen 36.  
 — cyclopentan 14.  
 Methyläthyl-phenol 255.  
 — phenyläther 234.  
 — phenylcarbinol 258.  
 — tolylcarbinol 270.  
 Methyl-allylcyclohexanol 38.  
 — allylcyclohexanol 61.  
 — allyldimethylphenylcar-  
 binol 296.  
 — allylenylcyclohexanol 61.  
 — allylisopropylidenocyelo-  
 hexanol 65.  
 — allylphenol 287, 288.  
 — allyltolylcarbinol 294.  
 — anisalinden 346, 347.  
 — anthranolmethyläther 342.  
 — azidophenyläther 142.  
 — benzhydrol 330.  
 Methylbenzyl- s. a. Tolubenzyl.  
 Methylbenzyl-äther 219.  
 — carbinol 251; Ester 251,  
 252.  
 — cyclohexanol 297.  
 — phenäthylcarbinol 332.  
 — sulfon 225.  
 Methylbis-äthoxyphenyltel-  
 luroniumhydroxyd 398,  
 424.  
 — dimethoxyphenylcarbinol  
 585.  
 — dimethylphenyltelluro-  
 niumhydroxyd 243.  
 — methoxyphenyltelluro-  
 niumhydroxyd 424.  
 — oxyphenylbutan 495.  
 Methyl-bisphenylacetylenyl-  
 carbinol 348.  
 — borneol 56.  
 — bornyläther 49, 50.  
 — brenzcatechin 426, 431.  
 — bromallylphenol 287.  
 — bromcarbäthoxyoxynaph-  
 thylsulfidibromid 480.  
 Methylbromjodmethylphenyl-  
 sulfid 182.  
 — sulfoxyd 182.  
 Methylbrommethylphenyl-  
 äther 190.  
 — sulfid 212.  
 — sulfidibromid 213.  
 — sulfon 213.  
 — sulfoxyd 213.  
 Methylbromnitro-dimethoxy-  
 benzyläther 551.  
 — phenylsulfid 162.  
 Methylbromoxymethylphenyl-  
 sulfid 430, 435.  
 — sulfon 430.  
 — sulfoxyd 430.  
 Methylbrom-oxyphenylsulfid  
 408.  
 — phenyläther 105.  
 — phenylsulfid 151.  
 — phenylsulfon 151.  
 — trijodnitrophenyläther  
 125.  
 — trinitrophenyläther 141.  
 Methylbutyl-cyclohexanol  
 32.  
 — phenol 270.  
 — phenylcarbinol 271.  
 Methylcamphenilol 53.  
 Methylcarbäthoxyoxynaph-  
 thyl-sulfid 476, 479, 481.  
 — sulfidibromid 476.  
 — sulfon 476, 479, 481.  
 — sulfoxyd 476, 481.  
 Methylcarvacryläther 262.  
 Methylchlor-dinitrophenyl-  
 äther 128.  
 — naphthylsulfon 317.  
 — naphthylthiohydroxyl-  
 amin 319.  
 — nitromethylphenylsulf-  
 oxyd 215.  
 — nitrophenyläther 122.  
 — nitrophenylsulfon 161.  
 — phenyläther 99, 100, 101.  
 — phenylcarbinol 236.  
 Methyl-cinnamyläther 281.  
 — cyclobutanol 4.  
 — cycloheptanol 12.  
 — cyclohexandiol 371.  
 — cyclohexanhexol 592.  
 — cyclohexanol 8, 9, 10.  
 — cyclohexanthiol 9, 10, 11.  
 Methylcyclohexyl-äther 6.  
 — carbinol 12.  
 — cyclohexanol 58.  
 Methyl-cyclopentanol 7.  
 — cyclopropylcarbinol 4.  
 — cyclopropylphenylcarbinol  
 293.  
 — diäthylcyclohexanol 32.  
 — diallylphenol 302.  
 Methyl dibrommethyl-mer-  
 captophenylsulfoxyd 411.  
 — phenylsulfid 213.  
 — phenylsulfidibromid 213.  
 — phenylsulfoxyd 213.  
 Methyl dibromnitrooxybenzyl-  
 äther 440.  
 Methyl dibromoxymethyl-  
 mercaptobenzyläther 551.  
 — phenylsulfid 431, 436.  
 — phenylsulfon 431, 436.  
 — phenylsulfoxyd 431, 436.  
 Methyl dibrom-oxy-naphthyl-  
 sulfidibromid 482.  
 — oxyphenylsulfid 408, 422.  
 — oxyphenylsulfidibromid  
 408.  
 — oxyphenylsulfoxyd 408.  
 — phenyläther 106, 107.  
 Methyl dichlormethyl-benzyl-  
 cyclohexadienol 322.  
 — mercaptophenylsulfoxyd  
 410.  
 — propylcyclohexadienol 63.  
 Methyl-dichlorphenyläther  
 102, 103.  
 — dijodphenyläther 111.  
 — dimethoxyphenylcarbinol  
 552.  
 Methyl dimethyl-heptadienyl-  
 cyclohexanol 68.  
 — phenyläther 241, 245.  
 — phenylcarbinol 268.  
 — vinylphenoxyessigsäure  
 293.  
 Methyl dinaphthyltelluro-  
 niumjodid 310.  
 Methyl dinitro-methylphenyl-  
 äther 180, 207.  
 — oxyphenylsulfoxyd 422.  
 — phenyläther 126, 127, 128.  
 — phenylsulfid 162.  
 — phenylsulfon 163.  
 — phenylsulfoxyd 163.  
 Methyl dioxy-phenylsulfid 544.  
 — propylcyclohexanol 534.  
 — propylisopropylcyclo-  
 hexanol 535.  
 Methyl diphenäthylcarbinol  
 332.  
 Methyl diphenyl-äther 171,  
 186, 200.  
 — benzocycloheptenol 359.  
 — carbinol 330.  
 — propylalkohol 331.  
 — sulfon 208.  
 — telluroniumhydroxyd 166.  
 Methyl distyrylcarbinol 345.

- Methyl-ditolyltelluronium-  
   hydroxyd 183, 196, 217.  
 Methylenbisbenzyl-sulfid 227.  
   — sulfididiodid 227.  
   — sulfon 227.  
   — sulfoxyd 227.  
 Methylenbis-bornylxanthogenat 50.  
   — fenchylxanthogenat 46.  
   — menthylxanthogenat 25.  
   — naphthoxyessigsäure 519.  
   — phenylsulfid 145.  
   — phenylsulfoxyd 145.  
 Methylenbistolyl-sulfid 209.  
   — sulfidtetraiodid 209.  
   — sulfon 209.  
   — sulfoxyd 209.  
 Methylen-dihydrochinon 575.  
   — dinaphthol 519.  
 Methyl-eugenol 462.  
   — fenchocamphorol 54.  
   — fenchol 55.  
   — fenchylalkohol 55.  
   — fluorenylcarbinol 337.  
   — fluornitrophenyläther 121, 122.  
   — fluorphenyläther 98.  
   — hexahydrobenzylcarbinol 15.  
   — hydrindylcarbinol 294.  
   — hydrochinon 428.  
 Methyliminobis-chloronaphthylsulfid 319.  
   — nitromethylphenylsulfid 215.  
   — nitrophenylsulfid 158, 161.  
 Methylisocamyl-cyclohexanol 33.  
   — isopropenylcyclohexanol 58.  
   — isopropenylcyclohexenol 66.  
 Methyl-isoborneol 56.  
   — isobutylallylcyclohexenol 66.  
   — isobutylcyclohexanol 32.  
   — isoeugenol 460.  
 Methylisopropenyl-cyclohexanol 42, 43.  
   — cyclohexenol 61.  
   — dibenzylcyclohexanol 346.  
   — phenol 288, 289.  
   — phenoxyessigsäure 288, 289.  
   — phenylbenzylcyclohexanol 345.  
   — phenylcyclohexenol 322.  
 Methylisopropyl-allylcyclohexanol 57.  
   — allylcyclohexenol 65.  
   — benzylcyclohexanol 298.  
   — benzylsulfoniumchlorid 225.  
   — bicyclohexanol 45.  
 Methylisopropyl-brenzcatechin 451.  
   — cyclohexandiol 373.  
   — cyclohexanol 19, 20, 30.  
   — cyclohexantetrol 569.  
   — cyclohexendiol 376.  
   — cyclohexenol 40, 42.  
   — cyclohexylcyclohexanol 59.  
   — cyclopentanol 17.  
 Methylisopropylidencyclohexanol 42.  
 Methylisopropyl-isoamylcyclohexanol 34.  
   — oxyphenylcyclohexan 298.  
   — phenol 260, 261, 263.  
   — phenoxyessigsäure 260, 261.  
   — phenylcarbinol 269.  
   — phenylcyclohexanol 298.  
 Methyljodmethylphenyl-äther 177, 205.  
   — sulfid 182, 213.  
 Methyljodnitro-methylphenyl-äther 180, 206.  
   — phenyläther 124.  
 Methyljodphenyl-äther 109.  
   — sulfid 152.  
   — sulfiddibromid 152.  
   — sulfon 152.  
   — sulfoxyd 152.  
 Methylmenthanol 32.  
 Methylmercapto-bisacetylmercaptobenzol 545.  
   — biscarboxymethylmercaptobenzol 545.  
   — bistrinitrophenylmercaptobenzol 545.  
   — hydrochinon 544.  
   — hydrochinondiacetat 544.  
   — phenylacetat 421.  
   — pikrylmercaptobenzol 425.  
 Methyl-methionsäureditolylester 202.  
   — methoäthyl- s. Methylisopropyl-  
   — methoäthylpropenylcyclohexanol 57.  
 Methylmethoxy-benzalinden 346, 347.  
   — methylphenylsulfid 434.  
   — methylphenylsulfon 434.  
   — naphthylsulfid 475, 478, 481.  
   — naphthylsulfon 478, 481.  
 Methylmethoxyphenyl-benzofulven 346, 347.  
   — sulfid 420.  
   — tellurid 423.  
   — tellurididiodid 423.  
   — telluroxyd 423.  
 Methylmethyl-cyclohexylcyclohexanol 58.  
   — cyclopentylcarbinol 14.  
 Methyl-morphol 505.  
   — naphthol 319, 320.  
 Methyl-naphthyl-äther 306, 312.  
   — carbinol 321.  
   — carbonat 313.  
   — oxytriphenylmethan 350.  
   — sulfid 317.  
   — triphenylmethyläther 350.  
 Methylnitrodimethylphenyl-äther 240, 246.  
 Methylnitromethylphenyl-äther 178, 205, 206.  
   — sulfid 213.  
   — sulfiddibromid 214.  
   — sulfoxyd 214.  
   — thiohydroxylamin 215.  
 Methylnitrooxymethylphenylsulfid 431.  
 Methylnitrophenyl-äther 114, 116, 119.  
   — carbinol 237.  
   — carbonat 120.  
   — sulfid 154, 159.  
   — sulfon 154, 159.  
   — sulfoxyd 154, 159.  
   — thiohydroxylamin 158, 161.  
 Methyl-nitrosophenyläther 113.  
   — nopinol 45.  
 Methyl-oxyäthyl-cyclohexanol 15.  
   — cyclohexanol 372.  
   — cyclohexen 36.  
   — cyclopentan 14.  
   — isopropylcyclopentan 33.  
 Methyl-oxy-benzylbenzhydrol 516.  
   — butylcyclopentanol 376.  
   — dimethylpropylbenzol 271, 272.  
   — hexadecylbenzol 276.  
   — isobutylcyclohexan 32.  
   — isobutylcyclohexen 55.  
 Methyl-oxyisopropyl-cyclohexanol 19, 30.  
   — cyclohexanol 373, 374, 375.  
   — cyclohexandiol 534.  
   — cyclohexen 38, 39, 40, 41, 42.  
   — cyclohexenol 376.  
   — cyclopentan 37.  
 Methyl-oxy-methyl-hydrinden 294.  
   — isopropylidencyclopentan 44.  
   — phenylsulfid 433.  
 Methyl-oxy-methylpropylbenzol 270.  
   — cyclohexan 32.  
   — cyclohexandiol 535.  
   — cyclohexanol 376.  
   — cyclohexen 55.  
   — cyclopentan 31.  
   — cyclopentan 44.  
 Methyl-oxy-naphthylsulfid 475, 478, 480.

- Methyloxynaphthyl-sulfon 475, 478, 481.  
 — sulfoxyd 475, 480.  
 Methyloxyphenyl-butylen, Methyläther 293.  
 — carbinol 443.  
 — sulfid 406, 419.  
 — sulfidibromid 420.  
 — sulfon 407, 420.  
 — sulfoxyd 407, 419.  
 Methyl-pentabromphenyl-äther 108.  
 — phenäthyläther 238.  
 — phenäthylcarbinol 257, 258.  
 — phenanthrol 342.  
 — phenanthrylcarbinol 343.  
 — phenanthrylsulfid 340.  
 Methylphenyl-äther 79.  
 — äthoxyphenylbutylen 338.  
 — äthylenglykol 448.  
 — amyalkohol 271.  
 — benzylcarbinol 331.  
 — butylalkohol 269.  
 — carbinol 235, 236.  
 — carbonat 88.  
 — cyclohexanol 296.  
 — hexylalkohol 272.  
 — methoxyphenylbutylen 338.  
 — propyläther 252.  
 — sulfid 143.  
 — sulfidibromid 143.  
 — sulfon 143.  
 — sulfoxyd 143.  
 — tolylcarbinol 331.  
 — tolyltelluroniumjodid 216.  
 — trimethylenglykol 450.  
 Methyl-phloroglucin 549.  
 — pikrat 140.  
 Methylpropenyl-cyclohexanol 38.  
 — isopropylidencyclohexanol 65.  
 — phenol 287.  
 Methylpropinylcyclohexanol 61.  
 Methylpropyl-allylcyclohexanol 65.  
 — cyclohexanol 18.  
 — isopropenylbenzylcyclohexanol 304.  
 — isopropylcyclohexanol 34.  
 — phenol 258.  
 Methyl-pulegol 55.  
 — pyrogallol 548.  
 — resorcin 428, 437.  
 — styryläther 279.  
 — tetraallylcyclohexanol 299.  
 — tetrachlormethylphenyl-äther 176.  
 — tetrahydronaphthol 293.  
 — tetranitrophenyläther 142.  
 — tetrapropylcyclohexanol 35.  
 — thymol 270.  
 Methylthymyläther 264.  
 Methyltolyl-äther 171, 186, 199.  
 — carbinol 254, 255.  
 — sulfid 207.  
 — sulfidibromid 208.  
 — sulfidijodid 208.  
 — sulfon 208.  
 — sulfoxyd 207.  
 Methyl-triäthylcyclohexanol 34.  
 — triäthylcyclohexanol 276.  
 — tribromphenyläther 108.  
 — trichlormethylphenyläther 189.  
 — trimethoxyphenylcarbinol 571.  
 — trimethylphenyläther 255, 256.  
 — trinitromethylphenyläther 181, 195.  
 — trinitrophenyläther 129, 140, 141.  
 Methyltriphenylmethyl-acetylthiohydroxylamin 354.  
 — äther 350.  
 — schwefelamid 354.  
 — sulfid 352.  
 — thiohydroxylamin 354.  
 Methyl-tripropylcyclohexanol 35.  
 — trithiophloroglucin 549.  
 Methyltrithiophloroglucin-triacetat 550.  
 — triessigsäure 550.  
 — trimethyläther 549.  
 Milchsäure-äthyläthermenthylester 26.  
 — methyläthermenthylester 26.  
 — santalylester 275.  
 Monoxy-Verbindungen  
 $C_nH_{2n}O$  3.  
 —  $C_nH_{2n-2}O$  35.  
 —  $C_nH_{2n-4}O$  60.  
 —  $C_nH_{2n-6}O$  69.  
 —  $C_nH_{2n-8}O$  277.  
 —  $C_nH_{2n-10}O$  299.  
 —  $C_nH_{2n-12}O$  304.  
 —  $C_nH_{2n-14}O$  323.  
 —  $C_nH_{2n-16}O$  334.  
 —  $C_nH_{2n-18}O$  339.  
 —  $C_nH_{2n-20}O$  346.  
 —  $C_nH_{2n-22}O$  348.  
 —  $C_nH_{2n-24}O$  357.  
 —  $C_nH_{2n-26}O$  359.  
 —  $C_nH_{2n-28}O$  361.  
 —  $C_nH_{2n-30}O$  364.  
 —  $C_nH_{2n-32}O$  365.  
 —  $C_nH_{2n-34}O$  365.  
 —  $C_nH_{2n-36}O$  366.  
 —  $C_nH_{2n-38}O$  367.  
 —  $C_nH_{2n-40}O$  368.  
 —  $C_nH_{2n-42}O$  369.  
 Monoxy-Verbindungen  
 $C_nH_{2n-44}O$  369.  
 —  $C_nH_{2n-46}O$  369.  
 Morphol 505.  
 Morphol-dimethyläther 505.  
 — methyläther 505.  
 Myristinsäurementhylester 23.  
 Myrtlenol 62.  
 Mytilit 592.  
 N.  
 Naphthanol 44.  
 Naphthazarindibromid 573.  
 Naphthol-chinonmethid 319.  
 — hydrochinon 474.  
 Naphthol 304, 310.  
 Naphthol-äthyläther 306, 312.  
 — methyläther 306, 312.  
 — sulfid 469, 470.  
 Naphtho-pikrinsäure 309.  
 — resorcin 474.  
 Naphthoxydiäthylamino-äthan 314.  
 Naphthyl-acetat 307, 313.  
 — acetoxy-naphthyläther 469.  
 — benzhydrylsulfon 328.  
 — bisdiphenylcarbinol 369.  
 — borneol 338.  
 — carbinol 320.  
 — chlormercaptan 317.  
 — diacetoxy-naphthylsulfon 557.  
 — dinaphthofluorenol 369.  
 — dioxynaphthylsulfon 557.  
 — diphenylencarbinol 364.  
 — mercaptan 309, 316.  
 — mercaptoessigsäure 317.  
 — mercaptophenyläthylen 317.  
 — mercaptostyrol 317.  
 — naphthylcarbinol 360.  
 — oxyacetoxy-naphthalin 469.  
 — oxynaphthyläther 468.  
 — schwefelchlorid 317.  
 — schwefelsäure 308.  
 — sulfondibromessigsäure-nitril 309.  
 — sulfondichloressigsäure-nitril 309.  
 — sulfonessigsäurenitril 309.  
 — thioglykolsäure 317.  
 — thio-sulfoxyssäure 317.  
 Natrium-naphtholat 306, 312.  
 — phenylcarbonat 88.  
 Nelkenstielöl, Alkohol  $C_{15}H_{26}O$  aus — 68.  
 Neomenthol 29.  
 Nitroacetoxy-äthylbenzol 237, 238.  
 — anthracen 339.  
 — benzylchlorid 179, 206.  
 — benzyljodid 207.

- Nitroacetoxy-chlormethyl-  
   benzol 179, 206.  
 — diphenylsulfid 421.  
 — inden 300.  
 — jodmethylbenzol 207.  
 — methyldiphenylsulfid 421.  
 — propylbenzol 253.  
 — styrol 278.  
 — vinylbenzol 278.  
 Nitroäthoxy-dibenzyl 329.  
 — diphenyläthan 329.  
 — naphthalin 315.  
 — toluol 206.  
 Nitro-äthylthioresorcin-di-  
   methyläther 441.  
 — äthylmercaptotoluol 214.  
 — amyphenyläther 82.  
 — anisol 114, 116, 119.  
 — benzoin 499.  
 — benzolsulfensäure 157, 160.  
 Nitrobenzolsulfensäure-äthyl-  
   ester 156.  
 — anhydrid 157, 160.  
 — methylester 156, 160.  
 — phenylester 156.  
 Nitrobenzyl-acetat 223.  
 — alkohol 222.  
 — bromacetat 223.  
 — butyrat 223.  
 — formiat 223.  
 — oxystyrol 278.  
 — oxyvinylbenzol 278.  
 — palmitat 223.  
 — propionat 223.  
 — rhodanid 231.  
 — selencyanid 233.  
 — selenocyanat 233.  
 — selenoschwefelsäure 233.  
 — thioschwefelsäure 231.  
 — thymyläther 265.  
 Nitrobia-benzylmercapto-  
   benzol 412.  
 — carbäthoxyoxyvinylbenzol  
   458.  
 Nitrobismethylmercapto-  
   äthylbenzol 441.  
 — benzol 412.  
 Nitrobrencatechin 391.  
 Nitrobrencatechin-äthyl-  
   äther 392.  
 — diessigsäure 392.  
 — diglykolsäure 392.  
 — dimethyläther 392.  
 — methyläther 391.  
 — methylätheracetat 391,  
   392.  
 — methylätheressigsäure 392.  
 Nitro-carbäthoxyoxymethyl-  
   sulfoxydnaphthalin 477.  
 — carvacrol 263.  
 — diacetoxydiphenylsulfid  
   544.  
 Nitrodimethoxy-allylbenzol  
   464.  
 — benzylalkohol 551.  
 Nitrodimethoxy-benzylchlorid  
   433.  
 — naphthalin 482.  
 — pentadecylbenzol 456, 457.  
 — propenylbenzol 459, 460.  
 — propylbenzol 447, 448.  
 — stilben 497, 498.  
 — styrol 457, 458.  
 — tetradecylbenzol 456.  
 — toluol 427, 433.  
 — vinylbenzol 457, 458.  
 Nitro-dimethyl-diphenyläther  
   178, 192.  
 — dinitrooxydimethylphenyl-  
   propylen 293.  
 Nitrodioxy-diphenylsulfid  
   543.  
 — methoxyäthylbenzol 552.  
 — phenyläthylalkohol 552.  
 — styrol 458.  
 — toluol 433.  
 — triphenylmethan 513.  
 — vinylbenzol 458.  
 Nitrodiphenyl-äther 114, 119.  
 — sulfid 154, 159.  
 — sulfon 154, 158, 159.  
 Nitroditioresorcin-dibenzyl-  
   äther 412.  
 — diessigsäure 412.  
 — dimethyläther 412.  
 Nitro-ditolyläther 178, 192.  
 — essigsäurementhylester 22.  
 — eugenol 464.  
 — guajacol 391.  
 — hexamethoxytriphenyl-  
   methan 695.  
 — homoveratrol 433.  
 — hydrochinon 418.  
 Nitrohydrochinon-dimethyl-  
   äther 418.  
 — methyläther 418.  
 — methylätheracetat 418.  
 Nitro-isobutylloxynaphthalin  
   316.  
 — isopropylloxynaphthalin  
   316.  
 — kresol 178, 191, 205, 206.  
 Nitromethoxyacetoxy-allyl-  
   benzol 464.  
 — toluol 433.  
 Nitromethoxy-äthylbenzol  
   237.  
 — benzhydrol 489.  
 — benzylalkohol 440.  
 — benzylchlorid 179, 206.  
 — benzyloxyäthylbenzol 443.  
 Nitromethoxycarbäthoxyoxy-  
   phenyläthylalkohol 553.  
 — vinylbenzol 458.  
 Nitromethoxy-chlormethyl-  
   benzol 179, 206.  
 — dibenzyl 329.  
 — dimethylbenzol 240, 246.  
 — diphenyl 324.  
 — diphenyläthan 329.  
 Nitromethoxy-inden 300.  
 — naphthalin 308, 315, 316.  
 — phenoxyessigsäure 392.  
 — propylbenzol 249.  
 — stilben 335.  
 — toluol 178, 205, 206.  
 Nitromethyldiphenyl-äther  
   200.  
 — äthersulfonsäure 200.  
 — äthersulfonsäurechlorid  
   200.  
 — sulfid 181.  
 Nitromethyl-mercaptomethyl-  
   sulfoxyäthylbenzol 441.  
 — mercaptotoluol 213.  
 — phenoxyacetone 206.  
 — phenoxyessigsäure 178,  
   192, 205.  
 Nitromethylphenyl-acetonyl-  
   sulfid 214.  
 — acetoxynaphthylsulfid  
   473, 476.  
 — acetylthiohydroxylamin  
   215.  
 — brommercaptan 215.  
 — carbinol 237.  
 — chlormercaptan 214.  
 — isopropylidenthiohydr-  
   oxylamin 215.  
 — oxynaphthylsulfid 469,  
   475.  
 — rhodanid 214.  
 — schwefelamid 215.  
 — schwefelbromid 215.  
 — schwefelchlorid 214.  
 — schwefeldimethylamid 215.  
 — schwefelmethylamid 215.  
 — thiohydroxylamin 215.  
 Nitromethyltrithiophloro-  
   glucin-trimethyläther  
   550.  
 — trimethyläthersulfoxyd  
   550.  
 Nitro-naphthol 308, 315, 316.  
 — naphtholmethyläther 308.  
 — nitrooxymethylphenyl-  
   propylen 290.  
 Nitrooxy-acenaphthen 324.  
 — äthylbenzol 237, 238.  
 — allylbenzol 283.  
 — carbäthoxyoxyäthylbenzol  
   443.  
 — cymol 263, 267.  
 — dimethoxytyrol 555.  
 — dimethoxyvinylbenzol 555.  
 — dimethylbenzol 240, 242,  
   244, 246.  
 — diphenyl 324.  
 — diphenylsulfid 420.  
 — hydrochinontrimethyl-  
   äther 543.  
 Nitrooxymethoxy-allylbenzol  
   464.  
 — carbäthoxyoxyäthylbenzol  
   553.

- Nitrooxymethoxy-diphenylmethan 489.  
 — phenyläthylalkohol 552.  
 — styrol 458.  
 — toluol 427, 433, 440.  
 — vinylbenzol 458.  
 Nitrooxymethyl-diphenylsulfid 420.  
 — isopropylbenzol 263, 267.  
 — mercaptotoluol 431.  
 Nitrooxy-naphthalin 308, 315, 316.  
 — stilben 335.  
 — styrol 277, 278.  
 — tetrahydronaphthalin 290.  
 — toluol 178, 191, 205, 206.  
 — triphenylcarbinol 513.  
 — triphenylmethan 352.  
 — vinylbenzol 277, 278.  
 Nitro-phenäthylacetat 237, 238.  
 — phenetol 114, 117, 119.  
 — phenol 113, 116, 117.  
 — phenole, Konstitution der Salze 70.  
 Nitrophenoxy-acetylarnstoff 115, 120.  
 — essigsäure 115, 117, 120.  
 — essigsäureäthylester 117.  
 — essigsäureamid 115.  
 — essigsäurechlorid 115, 120.  
 — essigsäuremethylester 120.  
 Nitrophenyl-acetat 115, 117, 120.  
 — acetonylsulfid 155, 159.  
 — acetoxynaphthylsulfid 473, 476.  
 — acetylthiohydroxylamin 158.  
 — ätherglykolsäure 115, 117, 120.  
 — äthylalkohol 237, 238.  
 — benzyläther 220.  
 — benzylsulfid 225.  
 — brommercaptan 158.  
 — chlormercaptan 157, 160.  
 — dinitrophenyläther 126.  
 Nitrophenylenbissulfonessigsäure 412.  
 Nitrophenyl-isopropyliden-thiohydroxylamin 158.  
 — mercaptan 154, 159.  
 — mercaptoaceton 155, 159.  
 — mercaptoessigsäure 155.  
 — mercaptoessigsäureäthylester 158.  
 — oxynaphthylsulfid 469, 475.  
 — phosphat 121.  
 — rhodanid 155, 159, 160.  
 Nitrophenylschwefel-amid 158, 160.  
 — bromid 158.  
 — chlorid 157, 160.  
 — dimethylamid 158, 161.  
 Nitrophenylschwefel-hydroxyd, Äthylester 156, Methyl-ester 156, 160, Phenyl-ester 156.  
 — methylamid 158, 161.  
 Nitrophenyl-selencyanid 164.  
 — selenocyanat 164.  
 — sulfonessigsäure 156.  
 — sulfonessigsäureäthylester 156.  
 — sulfoxidessigsäure 156.  
 — sulfoxidessigsäureäthylester 156.  
 — thioglykolsäure 155.  
 — thiohydroxylamin 158, 160.  
 — tolyläther 200.  
 — tolylsulfid 181.  
 — trinitrophenyläther 140.  
 Nitro-phloroglucin 547.  
 — propyloxynaphthalin 315.  
 — propylphenyläther 81.  
 — pyrogalloltrimethyläther 541.  
 — resorcin 404.  
 — resorcinäthyläther 404.  
 — resorcinäthyläther 404.  
 — resorcinäthyläther 404.  
 — rhodanbenzol 155, 159, 160.  
 — rhodantoluol 214.  
 — selenophenol 164.  
 Nitroso-anisol 113.  
 — benzylalkohol 222.  
 — dioxynaphthalin 478, 480.  
 Nitroso-methyltriphenyl-methyl-schwefelamid 354.  
 — thiohydroxylamin 354.  
 Nitroso-nitrodioxystilben 499.  
 Nitrosooxy-dimethoxybenzol 543.  
 — hydrochinontrimethyläther 543.  
 — methoxynaphthalin 478, 482.  
 — tetrahydronaphthalin 290.  
 Nitroso-phenoxyäthylarnstoff 91.  
 — tetrahydronaphthol 290.  
 — thiocarbamidäthylester 211.  
 — tolylisothioarnstoff 211.  
 Nitro-tetrahydronaphthol 290.  
 — thioanisol 154, 159.  
 — thiophenetol 159.  
 — thiophenol 154, 159.  
 — thymol 267.  
 Nitrotoluol-sulfensäure 214.  
 — sulfensäureanhydrid 214.  
 — sulfensäuremethylester 214.  
 Nitrotrimethoxy-äthylbenzol 552.  
 — styrol 555.  
 — vinylbenzol 555.  
 Nitrotrioxyäthylbenzol 552.
- Nitrotriphenylcarbinol 352.  
 Nitrotrimethylmercaptobenzol 548.  
 — toluol 550.  
 Nitro-trithiophloroglucin-trimethyläther 548.  
 — veratrol 392.  
 — vinylnaphthol 324.  
 — vinylphenoxyessigsäure-äthylester 278.  
 — xlenol 240, 242, 244, 246.  
 Nopinol 37.  
 Nor-dihydroguajacharzsäure 577.  
 — guajacharzsäure 578.
- 0.
- Oct. s. a. Okt.  
 Octakosyl-dinaphthylcarbinol 361.  
 — diphenylcarbinol 334.  
 — ditolylcarbinol 334.  
 Octylacetessigsäurementhyl-ester 27.  
 Ölsäure-benzylester 221.  
 — menthylester 23.  
 — phenylester 87.  
 — tolylester 187.  
 Okt. s. a. Oct.  
 Okta-chlorbenzpinakon 523.  
 — hydroeugenol 372.  
 — methylbenzpinakon 526.  
 — methylen-glykoldiphenyläther 85.  
 Oktaoxy-diphenyl 597.  
 — terphenyl 597.  
 Oktaoxy-Verbindungen 597.  
 Orocin 438.  
 Orcin 437.  
 Orcin-dimethyläther 438.  
 — methyläther 446.  
 Orthokieselsäure-bornylester-trichlorid 50.  
 — dibornylesterdichlorid 50.  
 — tetrabornylester 50.  
 — tribornylesterchlorid 50.  
 Orthoschweffigsäure-äthylestertriphenylester 93.  
 — triphenylester 93.  
 — trithymylester 266.  
 — tritolylester 173, 187.  
 Oxalsäure-bisdiphenyläthylester 330.  
 — bismethoxyphenylester 386.  
 — bismethylbenzhydylester 330.  
 — bismethylcyclohexylester 11.  
 — bisnitrobenzylester 223.  
 — bisnitrophenylester 115.  
 — bisoxyphenylester 417.  
 — dibenzhydylester 326.

- Oxalsäure-dibenzylester 221.  
 — dibornylester 51.  
 — dicyclohexylester 6.  
 — difenchylester 46, 47.  
 — dimenthylester 23.  
 — dinaphthylester 307, 313.  
 — diphenylester 87.  
 — dithymomenthylester 29.  
 — ditolyester 187, 201.  
 Oxo-dihydrophenanthren 340.  
 — stearinsäuremethoxy-  
 phenylester 387.  
 Oxyacenaphthen 324.  
 Oxyacetoxy-äthylbenzol 443.  
 — benzyltriphenylmethan  
 524.  
 — triphenyläthan 513.  
 — triphenylmethan 511.  
 Oxyacetylenylbenzol,  
 Methyläther 299.  
 Oxyäthoxy- s. a. Äthylen-  
 glykol-  
 Oxyäthoxy-äthylbenzol 443,  
 444.  
 — benzol 384, 402, 416.  
 — dimethylbenzol 240, 241,  
 245.  
 — diphenylamylen 502.  
 — diphenylmethan 488.  
 — diphenylpropan 492, 493.  
 — phenoxypropan 86.  
 Oxyäthoxyphenyl-butan 450.  
 — pentan 453.  
 — tolyldihydroanthracen 527.  
 Oxyäthoxy-stilben 498.  
 — toluol 429, 439.  
 — tolylbutan 453.  
 — triphenylpropylen 518.  
 Oxyäthyl- s. a. Äthylenglykol-  
 Oxyäthyl-amylenbenzol 272,  
 273.  
 — benzol 234, 235, 237.  
 — benzylbenzol 331.  
 — butylcyclopropan 17.  
 Oxyäthylcarbamidsäure-  
 chlormethylphenoxy-  
 äthylester 188.  
 — diphenoxyisopropylester  
 86.  
 — phenoxyäthylester 84.  
 Oxyäthyl-carvacryläther 262.  
 — cyclohexan 12.  
 — cyclopropan 4.  
 — diphenylmethan 331.  
 — fluoren 337.  
 — hydrinden 294.  
 — inden 301.  
 — isopropylcyclopentan 31.  
 — naphthalin 321.  
 — phenanthren 343.  
 — phenylheptadien 303.  
 — phenylpentan 272.  
 Oxyäthylpropyl-benzol 269.  
 — cyclobutan 17.  
 — cyclohexanol 376.  
 Oxyäthyl-propylcyclo-  
 pentanol 376.  
 — propylinden 303.  
 — thymyläther 265.  
 Oxyallyl-benzol 282, 283.  
 — naphthalin 328.  
 — oxytoluol 439.  
 Oxyaminopropyl-phenyl-  
 äther 92.  
 — tolyläther 172.  
 Oxyamyl-benzol 268, 269.  
 — cyclopropan 14.  
 Oxyanisyl-anisalinden 568.  
 — cyclohexan 467.  
 — inden 507.  
 — naphthalin 509.  
 Oxy-anthracen 339.  
 — benzalinden 346.  
 — benzhydrol 489.  
 Oxybenzhydryl-cyclopenta-  
 dien 347.  
 — fluoren 365.  
 — hydrinden 359.  
 — inden 361.  
 — naphthalin 362.  
 — naphthol 520, 521.  
 Oxy-benzofluoren 348.  
 — benzol 70.  
 — benzoctrifluorid 187.  
 Oxybenzyl-alkohol 439.  
 — benzalinden 363.  
 — dihydroanthracen 359.  
 — diphenyl 354.  
 — fluoren 358.  
 — heptan 273.  
 — hexan 273.  
 — hydrinden 337.  
 — inden 342.  
 — mercaptanaphthalin 475,  
 478.  
 — mercaptotoluol 434.  
 — naphthalin 346.  
 — oxymethylbenzylbenzol  
 516.  
 — propan 259.  
 — sulfonaphthalin 475, 478.  
 — sulfontoluol 434.  
 — sulfoxydtoluol 434.  
 — triphenylcarbinol 524.  
 Oxybis-bromphenoxypropan  
 106.  
 — chlorphenylpentadien 344.  
 — diphenyläthan 366.  
 — tribromphenoxypropan  
 108.  
 Oxybrom-allylbenzol 283.  
 — methylvinyl-naphthalin  
 328.  
 — naphthyloxynaphthalin  
 468.  
 Oxybutenyl-benzol 286, 287.  
 — cyclohexan 38.  
 — naphthalin 330.  
 Oxybutylbenzol 257, 258,  
 259.  
 Oxybutyl-cyclohexan 18.  
 — cyclopropan 12.  
 Oxy-camphen 63.  
 — cetylbenzol 276.  
 Oxychlor-benzhydrynaph-  
 thalin 362.  
 — naphthylmercaptanaph-  
 thalin 469, 476.  
 — nitrophenylmercapto-  
 naphthalin 469, 475.  
 — phenoxyäthan 99, 100,  
 101.  
 — phenoxypropan 101.  
 Oxy-cyclobutyldiphenyl-  
 methan 338.  
 Oxy-cyclohexyl-benzol 295.  
 — butan 18.  
 — diphenylcarbinol 503.  
 — heptan 33.  
 Oxy-cyclopentyl-diphenyl-  
 carbinol 503.  
 — cymol 261, 263, 267.  
 — dekahydronaphthalin 44.  
 — diacetoxydiphenylpropan  
 560.  
 — diäthoxybenzol 540.  
 Oxydiäthyl-aminopropyl-  
 phenyläther 92.  
 — benzol 267.  
 — diphenylbutan 333.  
 — phenylpentan 274.  
 Oxy-diallylbenzol 301, 302.  
 — dibenzofluoren 362.  
 — dibenzyl 329.  
 — dicyclohexyl 56, 57.  
 — dicyclopentyl 44.  
 — difluorenyl 366.  
 — diisopropyldicyclopentyl  
 60.  
 Oxydimethoxy-äthylbenzol  
 552.  
 — allylbenzol 556.  
 — benzol 540.  
 — dimethoxybenzylinden  
 586.  
 — dimethyltriphenylmethan  
 567.  
 — methylidibenzyl 560.  
 — methylnaphthalin 559.  
 — phenylpropan 553.  
 — propylbenzol 553.  
 — toluol 548, 550.  
 — triphenylmethan 565, 566.  
 Oxydimethyl-äthylbenzol 268.  
 — allylbenzol 293.  
 Oxydimethylaminopropyl-  
 naphthyläther 314.  
 — nitromethylphenyläther  
 206.  
 — phenyläther 92.  
 — tolyläther 172, 187, 202.  
 Oxydimethyl-amylenbenzol 273.  
 — benzol 240, 241, 243, 245,  
 248.  
 — benzylpentan 273.

- Oxydimethyl-butylbenzol 272.  
 — cyclohexyloctylen 59.  
 — diäthylbenzol 272.  
 — dicyclohexyl 58.  
 — diphenylbutan 333.  
 — diphenylmethan 331.  
 — diphenylpropan 332.  
 — hydrinden 294.  
 — inden 301.  
 Oxydimethylisopropyl-benzol 270.  
 — dekahydronaphthalin 59.  
 Oxydimethyl-methoxy-phenylpropan 453.  
 — naphthalin 321.  
 — octenylcyclohexan 59.  
 — pentenylbenzol 295.  
 Oxydimethylphenyl-amylen 295, 296.  
 — butan 271.  
 — decylen 298.  
 — nonylen 298.  
 — octadien 303.  
 — octylen 297.  
 — pentan 273.  
 — propan 270.  
 Oxydimethyl-propylbenzol 269, 270.  
 — styrol, Äthylkohlen säure-ester 287.  
 — tetrahydronaphthalin 295.  
 — tolylpropan 271, 272.  
 — triphenylcarbinol 516.  
 — triphenylmethan 356.  
 Oxydinaphthoxypropan 307.  
 Oxydinaphthyl-chlormethyl-naphthalin 368.  
 — nonakosan 361.  
 — octakosan 361.  
 Oxy-diphenoxypropan 86.  
 — diphenyl 323.  
 Oxydiphenyl-äthan 329, 330.  
 — äther 384.  
 — äthylen 336.  
 — benzylbutan 357.  
 — benzylhexadien 361.  
 — butan 331.  
 — butylen 337.  
 — carbinol 489.  
 — heptan 333.  
 — hexadecan 334.  
 — inden, Acetat 360.  
 — methan 324, 325.  
 — nonakosan 334.  
 — nonan 333.  
 — octadecan 334.  
 — octakosan 334.  
 — pentadiin 348.  
 — pentan 332.  
 — propan 331.  
 — propin 341.  
 — sulfid 396, 420.  
 — trimethoxyphenylpropan 583.  
 Oxydipropylbenzol 272.  
 Oxy-ditolylnonakosan 334.  
 — ditolyloctakosan 334.  
 — fluoren 334.  
 — fluorenyläthan 337.  
 — fluorenylinden 362.  
 — heptamethoxytriphenyl-methan 597.  
 — heptylbenzol 272.  
 — heptylnaphthalin 322.  
 — hexadecylbenzol 276.  
 — hexamethoxytriphenyl-methan 596.  
 — hexamethyldiphenyl-methan 333.  
 — hexylbenzol 271.  
 — hydrinden 286.  
 — hydrochinon 541.  
 Oxyhydrochinon-methyläther 542.  
 — methylätherdiacetat 542.  
 — triacetat 542.  
 — trimethyläther 542.  
 Oxy-inden 300.  
 — isoamylbenzol 269.  
 — isoamylcyclopropan 14.  
 — isobutenylbenzol, Äthyl-kohlensäureester 287.  
 — isobuttersäurenitrobenzyl-ester 224.  
 — isobutylbenzol 259.  
 — isobutylcyclohexan 18.  
 — isobutylcyclohexen 38.  
 — isohexylcyclopropan 17.  
 Oxyisopropenyl-benzol 283, 284.  
 — benzol, dimeres 284.  
 — naphthalin 328.  
 Oxyisopropyl-benzalinden 347.  
 — benzol 254.  
 — butenylbenzol 295.  
 — cyclobutan 12.  
 — cyclohexanol 372.  
 — cyclopentanol 371.  
 — cyclopropan 7.  
 — dihydronaphthalin 302.  
 — dinaphthylcarbinol 520.  
 — fluoren 338.  
 — hydrinden 295.  
 — inden 302.  
 — isopropylideninden 322.  
 — naphthalin 321.  
 — phenylbenzofulven 347.  
 — tetrahydronaphthalin 297.  
 Oxyjodphenoxydimethyl-aminopropan 109.  
 Oxykresoxy-äthan 171, 186, 201.  
 — dimethylaminopropan 172, 187, 202.  
 — propan 186.  
 — propylamin 172.  
 Oxymercapto-benzol 406, 419.  
 — naphthalin 475, 478, 480.  
 — toluol 433.  
 Oxymethoxy-äthylbenzol 443.  
 — allylbenzol 461, 462.  
 — benzol 382, 401, 415.  
 Oxymethoxybenzyl-alkohol 550.  
 — hydrinden 501.  
 — inden 507.  
 — methoxybenzalinden 568.  
 Oxymethoxy-diallylbenzol 468.  
 — dibenzyl 489.  
 — dimethyläthylbenzol 452.  
 — dimethylnaphthalin 483.  
 — diphenylmethan 489.  
 — hydrinden 465.  
 — methyldiphenylpropan 494.  
 — methylnaphthalin 483.  
 — naphthalin 475, 477, 482.  
 — phenanthren 505.  
 — phenylfluoren 518.  
 — propenylbenzol 458, 459.  
 — propylbenzol 447.  
 — propylcyclohexan 372.  
 — stilben 498.  
 — toluol 426, 428, 429, 432, 439, 440.  
 Oxymethoxytriphenyl-äthan 513.  
 — carbinol 565.  
 — methan 510, 511.  
 Oxymethyläthyl-benzol 254, 255.  
 — diphenylbutan 333.  
 — diphenylpentan 333.  
 — phenylheptadien 303.  
 — phenylpentan 273.  
 — propenylbenzol 294.  
 Oxymethyl-allylbenzol 287, 288.  
 — amylbenzol 271.  
 — anthracen, Methyläther 342.  
 — benzyltriphenylcarbinol 525.  
 — butenylbenzol, Methyl-äther 293.  
 — butylbenzol 269, 270.  
 — camphen 64.  
 — cyclobutan 4.  
 — cyclohexan 11.  
 — cyclopentan 7.  
 — cyclopropan 3.  
 — diallylbenzol 302.  
 — dicyclohexyl 58.  
 — dimethylvinylbenzol 293.  
 Oxymethyldiphenyl-butan 332.  
 — methan 330.  
 — pentadien 345.  
 — pentadiin 348.  
 — pentan 332.  
 — propan 331.  
 Oxymethyldiphenyl-methan 336.



- Oxymethylenfluoren 341.  
 Oxymethyl-hexylbenzol 272.  
 — hexylcyclopropan 31.  
 — hydrinden 292.  
 — inden 300.  
 Oxymethylisopropenyl-benzol 288, 289.  
 — cyclohexan 43.  
 — cyclohexen 61.  
 Oxymethylisopropyl-benzol 260, 261, 263, 267.  
 — methylendekahydronaphthalin 66.  
 Oxymethylmercapto-benzol 406, 419.  
 — naphthalin 475, 478, 480.  
 — toluol 433.  
 Oxymethyl-naphthalin 319, 320.  
 — oxyäthylpropylbenzol 453, 454.  
 — oxypropylbutylbenzol 454.  
 — phenanthren 342.  
 — phenylamylen 294.  
 Oxymethylphenylbenzyl-butylen 338.  
 — sulfid 434.  
 — sulfon 434.  
 — sulfoxyd 434.  
 Oxymethylphenyl-butan 269, 270.  
 — butin 301.  
 — dibenzylcarbinol 517.  
 — dinaphthylcarbinol 528.  
 — fluoren 358.  
 — heptylen 297.  
 — hexan 272, 273.  
 — pentan 271.  
 — propylen 287, 288, 289.  
 Oxymethyl-propenylbenzol 287.  
 — propylbenzol 259, 260.  
 — propylbutenylbenzol 297.  
 — sulfonnaphthalin 475, 478, 481.  
 — tetrahydronaphthalin 293.  
 — tetraphenylamylen 365.  
 — thiophenol 433.  
 — tolylhexylen 297.  
 — triphenylcarbinol 514, 515.  
 — triphenylmethan 355.  
 Oxynaphthalin 304, 310.  
 Oxynaphthoxy-äthan 307, 313.  
 — dimethylaminopropan 314.  
 — propan 307, 313.  
 Oxynaphthyl-butylen 330.  
 — dibenzofluoren 369.  
 — fluoren 364.  
 — heptan 322.  
 — mercaptan 475, 478, 480.  
 — mercaptonaphthyläther 469.  
 Oxynaphthyl-methylmercaptonaphthyläther 470.  
 — methylsulfonnaphthyläther 470.  
 — oxynaphthalin 468.  
 Oxynitro-methylphenoxydimethylaminopropan 206.  
 — methylphenylmercaptonaphthalin 469, 475.  
 — phenoxydimethylaminopropan 120.  
 — phenylmercaptonaphthalin 469, 475.  
 Oxy-octadecylbenzol 277.  
 — octinylbenzol 302.  
 Oxyoxy-äthylpropylfluoren 503.  
 — benzhydrylfluoren 526.  
 — benzhydrylnaphthalin 520, 521.  
 — benzyltriphenylmethan 524.  
 — dinaphthylmethylnaphthalin 531.  
 — isopropylfluoren 501.  
 — isopropyl-naphthalin 484.  
 — methoxyphenylpropan 553.  
 Oxyoxymethylphenyl-heptan 454.  
 — pentan 453, 454.  
 — propan 450, 451, 452.  
 Oxyoxy-phenoxypropansulfonsäure 387.  
 — phenylpropan 449.  
 Oxy-pentamethylbenzol 270.  
 — pentaphenyläthan 367.  
 — pentaphenylpropylen 368.  
 — pentenylbenzol 293.  
 — perylen 361.  
 — phenanthren 339, 340.  
 Oxyphenoxy-acetaldehyd 385.  
 — aceton 385.  
 — äthan 84.  
 — butan 85.  
 — essigsäure 387.  
 — essigsäureäthylester 387.  
 — hexan 85.  
 — pentan 85.  
 — propan 85.  
 — propylamin 92.  
 — propylbenzol 449.  
 Oxyphenyl-acetylen, Methyläther 299.  
 — äthylalkohol 443.  
 — äthylinden 345.  
 — amylen 293.  
 — benzofulven 346.  
 — benzylbutan 332.  
 — butan 257, 258.  
 — butylen 286, 287; Äthylkohlen-säureester 286.  
 — cyclohexan 295.  
 — dinaphthylcarbinol 528.  
 Oxyphenyl-dinaphthylmethan 366.  
 — ditolylcarbinol 516.  
 — fluoren 357.  
 — fluorenylcarbinol 518.  
 — heptan 272, 273.  
 — hexadecan 276.  
 — hexan 271.  
 — jodidchlorid 109.  
 — naphthalin 346.  
 — octadecan 277.  
 — ootin 302.  
 — pentan 268.  
 — propan 248, 249, 250, 251, 252, 254.  
 — propylalkohol 448.  
 — propylen 279, 280, 282, 283, 284; Äthylkohlen-säureester 281.  
 — propylinden 345.  
 — rhodanid 421.  
 — tetradecan 276.  
 — tolyl-äthan 331.  
 — tolylbutylen 338.  
 Oxy-propenylbenzol 279, 280, 281; Äthylkohlen-säureester 281.  
 — propinylbenzol 299.  
 Oxypropyl-benzol 248, 249, 250, 251, 252.  
 — cyclohexan 15.  
 — cyclohexanol 372.  
 — hydrinden 295.  
 — inden 302.  
 Oxy-rhodanbenzol 421.  
 — stilben 335.  
 — styrol 277, 279.  
 — tetradecylbenzol 276.  
 — tetrahydronaphthalin 290, 291.  
 — tetramethoxytriphenylmethan 587.  
 Oxytetramethyl-benzol 268.  
 — dicyclohexyl 59.  
 — diphenylmethan 332.  
 Oxytetraphenyl-äthan 364.  
 — amylen 365.  
 — methan 364.  
 — propan 364, 365.  
 — propylen 365.  
 Oxy-thiophenol 406, 419.  
 — thymoxydimethylaminopropan 266.  
 — toluol 169, 183, 196, 217.  
 Oxytolyl-amylen 294.  
 — butan 270.  
 — dibenzofluoren 366.  
 — fluoren 358.  
 — heptylen 297.  
 — hexadecan 276.  
 — hexylen 295.  
 — propan 260, 261, 267.  
 — sulfon 430, 438.  
 Oxytriallylbenzol 322.

Oxy-tribromphenoxyäthan 108.  
 — trichlorphenoxyäthan 104.  
 Oxytrimethoxy-äthylbenzol 671.  
 — propylbenzol 572.  
 — triphenylmethan 582; s. a. Trimethoxytriphenylcarbinol.  
 Oxytrimethyl-benzol 255, 256.  
 — diphenylnonan 334.  
 — phenyldecadien 304.  
 — propylbenzol 271.  
 — styrol 293.  
 — triphenylmethan 356.  
 Oxytriphenyl-äthan 354.  
 — äthylen 358.  
 — benzylbutan 365.  
 — benzylpropan 365.  
 — butan 356.  
 — carbinol 510, 511.  
 — dihydroanthracen 368.  
 — methan 348, 349.  
 — propan 356.  
 — propin 359.  
 Oxytripropylbenzol 274.  
 Oxy-Verbindungen 3; s. a. Monoxy-Verbb., Dioxy-Verbb. usw.  
 Oxyvinylbenzol 277, 279.

## P.

Palmitinsäure-menthylester 23.  
 — nitrobenzylester 223.  
 Patchuli-alkohol 68.  
 — campher 68.  
 Pentaacetylglucosidibenzylmercaptan 228.  
 Pentabrom-acetoxyäthylbenzol 234.  
 — anisol 108.  
 — bromoxymethylphenylpropan 261.  
 — dehydrothymol 290.  
 — diacetoxy-methopropylbenzol 450.  
 — diacetylbenzylacetal 220.  
 — dibromoxyphenylbutan 258.  
 — dibromoxyphenylpropan 254.  
 — oxyäthylbenzol 234.  
 — phenetol 108.  
 — phenol 108.  
 — phenylacetat 108.  
 Penta-chlor-dioxytoluol 429.  
 — methoxystyrol 278.  
 — methoxyvinylbenzol 278.  
 — phenol 104.  
 — phenolchlor 104.  
 — thymol 267.

Pentadecyl-brenzcatechin 456, 457.  
 — diphenylcarbinol 334.  
 — phenylcarbinol 276.  
 — tolylcarbinol 276.  
 Pentamethoxy-benzhydrol 593.  
 — triphenylcarbinol 596.  
 Pentamethyl-bicycloheptanol 57.  
 — cyclohexanol 32.  
 Pentamethylenglykolphenyläther 85.  
 Pentamethylphenol 270.  
 Pentanitro-dioxydiphenyl 485.  
 — diphenyläther 141.  
 Penta-oxo-dibenzylpentan 586.  
 — diphenylmethan 585.  
 — diphenylpentan 586.  
 — ditolyl 585.  
 — ditolylpentan 586.  
 — phenylbenzylhexan 586.  
 Penta-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n}O_5$  584.  
 —  $C_nH_{2n-14}O_5$  585.  
 —  $C_nH_{2n-18}O_5$  586.  
 —  $C_nH_{2n-22}O_5$  587.  
 Pentaphenyl-äthylalkohol 367.  
 — allylalkohol 368.  
 Pericyclocamphanol 63.  
 Perillaalkohol 61.  
 Phenäthyl- s. a. Phenyläthyl.  
 Phenäthyl-acetat 236, 238.  
 — anisalinden 363.  
 — methoxybenzalinden 363.  
 — phenylbutylcarbinol 333.  
 Phenanthrenhydrochinon 505.  
 Phenanthrenhydrochinon-diacetat 506.  
 — pseudocumyläther 505.  
 — xylyläther 505.  
 Phenanthrol 339, 340.  
 Phenanthron 340.  
 Phenanthryl-acetat 340.  
 — oxyfumarsäure 339.  
 Phenetol 80.  
 Phenol 70; additionelle Verbindungen 77; funktionelle Derivate 79—97; Salze 78; Substitutionsprodukte 97—142; Umwandlungsprodukte 79.  
 Phenolalkohole 3.  
 Phenolate 78.  
 Phenole 3, 69.  
 Phenoxyacet-hydroxamsäure 90.  
 — hydroximsäure 90.  
 Phenoxyacetyl-acetessigsäureäthylester 91.  
 — aminocrotonsäurenitril 90.  
 — cyanessigsäureäthylester 91.  
 — iminobuttersäurenitril 90.

Phenoxyacetylmalonsäure-dimethylester 91.  
 Phenoxyäthyl-harnstoff 91.  
 — hydrazin 93.  
 — malonsäurediäthylester 90.  
 — semicarbazid 93.  
 Phenoxy-aminoisopropylalkohol 92.  
 — amylen 83.  
 — butylen 83.  
 — diäthylaminoisopropylalkohol 92.  
 Phenoxydimethylaminobuttersäure 92.  
 — buttersäuremethylester 93.  
 — isopropylalkohol 92.  
 Phenoxy-dimethylbenzol 240.  
 — essigsäure 89.  
 — essigsäureäthylester 89.  
 — essigsäurechlorid 89.  
 — essigsäurephenylester 90.  
 — heptylen 83.  
 — hexylen 83.  
 Phenoxyisobuttersäure-äthylester 90.  
 — amid 90.  
 — chlorid 90.  
 Phenoxyisobutyrylmalonsäurediäthylester 91.  
 Phenoxy-methyläthyl-ketazin 86.  
 — keton 86.  
 — ketonsemicarbazon 86.  
 — ketoxim 86.  
 Phenoxy-methylbuttersäure 90.  
 — methylbuttersäurenitril 90.  
 — naphthalin 307, 313.  
 — octylen 83.  
 — pelargonsäure 90.  
 — propionaldoxim 86.  
 — propylen 83.  
 — propylhydrazin 93.  
 — triphenylmethan 350.  
 — valeraldehyd 87.  
 — valeraldoxim 87.  
 Phenyl-acetat 87.  
 — acetonylsulfon 145.  
 — acetylenylcarbinol 299.  
 — äther 84.  
 — ätherglykolsäure 89.  
 Phenyläthoxyphenyl-äthylen 336.  
 — propylen 337.  
 Phenyläthyl- s. a. Phenäthyl.  
 Phenyl-äthylalkohol 235, 237.  
 — äthylenglykol 444.  
 — äthylmercaptan 239.  
 — allylalkohol 281, 283.  
 Phenylamyl-alkohol 268.  
 — mercaptan 269.  
 — nitrit 268.  
 Phenyl-benzhydrol 354.  
 — benzhydrysulfon 328.  
 — benzyläther 220.

- Phenylbenzyl-benzhydryl-carbinol 366.  
 — carbinol 329.  
 — menthenol 345.  
 — sulfid 225.  
 — sulfoxyd 225.  
 Phenyl-bisbromphenylcarbinol 352  
 — bismethoxymethylphenylcarbinol 567.  
 Phenylbismethoxyphenyl-athan 513.  
 — äthylen 518.  
 — äthylenglykol 582.  
 — propylenglykol 582.  
 Phenylbisoxo-benzhydrylicyclopropan 532.  
 — phenylpropylicyclopropan 519.  
 Phenyl-borneol 303.  
 — bornylen 303.  
 — bromacetat 87.  
 — bromphenyläther 105.  
 — bromphenylcarbinol 327.  
 — brompropionat 87.  
 — butylalkohol 257, 258, 259.  
 — butylnitrit 258.  
 — camphanol 303.  
 — carbonat 88.  
 — carvacryläther 262.  
 — carveol 322.  
 — chloracetat 87.  
 — chlordinitrophenyläther 128.  
 Phenylchlorphenyl-äther 101.  
 — bromphenylcarbinol 351.  
 — carbinol 327.  
 Phenyl-cyclohexandiol 467.  
 — cyclohexanol 294, 295.  
 — dibenzyläthylenglykol 516.  
 — dibenzylcarbinol 356.  
 — dichloracetat 87.  
 — dichlorphenylcarbinol 327.  
 — dimethylphenylsulfonphenyljodoniumhydroxyd 247.  
 — dinaphthylmethyläther 360.  
 — dinitrophenyläther 126, 127.  
 — dioxynaphthylsulfon 557.  
 — dioxyphenylcarbinol 559.  
 — diphenylencarbinol 357.  
 — diphenylcarbinol 354.  
 Phenyliditolyl-carbinol 356.  
 — telluroniumhydroxyd 217.  
 Phenylenbisäthyl-sulfid 409.  
 — sulfon 409.  
 — sulfoxyd 409.  
 Phenylenbisbenzyl-sulfid 409, 422.  
 — sulfidtetra-bromid 422.  
 — sulfidtetra-jodid 422.  
 — sulfon 409, 423.  
 — sulfoxyd 409, 422.  
 Phenylenbismethyl-sulfid 397, 408.  
 — sulfon 408.  
 — sulfoxyd 408.  
 Phenylenbis-naphthylsulfid 423.  
 — phenylsulfid 422.  
 — pikrylsulfid 397, 409, 422.  
 — sulfonessigsäure 410, 423.  
 — sulfoxydessigsäure 409, 423.  
 — thioglykolsäure 397, 409, 423.  
 — tolylsulfid 422.  
 — trichlormethylsulfid 409, 423.  
 Phenylendimercaptan 397, 408, 422.  
 Phenyl-fluorphenylcarbinol 327.  
 — geraniol 303.  
 — glykol 444.  
 — glykoldiäthyläther 444.  
 — heptylcarbinol 302.  
 — heptylalkohol 272.  
 — heptylnitrit 272.  
 — hexylalkohol 271.  
 — hexylnitrit 271.  
 — isobutylalkohol 259.  
 — isothioharnstoff 146.  
 — isovalerianat 87.  
 — jodacetat 87.  
 — kohlen-säure 88.  
 — menthadienol 322.  
 — mercaptan 142.  
 Phenylmercapto-essigsäure 146.  
 — propionaldehyd, trimolekularer 145.  
 — propionsäure 147.  
 — propionsäureäthylester 147.  
 — propylenglykol 144.  
 Phenylmethoxy-methylphenyljodoniumhydroxyd 205.  
 — phenyläthylen 336.  
 — phenylbenzylbutylen 359.  
 Phenyl-naphthol 346.  
 Phenyl-naphthyl-äther 307, 313.  
 — carbinol 346.  
 — diphenylcarbinol 367.  
 — disulfon 317.  
 — phosphat 314.  
 Phenyl-nitrobenzyläther 223.  
 — nitrophenyläther 114, 119.  
 — oleat 87.  
 — oxymethylphenyläthylen 337.  
 Phenyl-oxo-phenyl-athan 329.  
 — äthylen 335.  
 — propan 330, 331.  
 Phenylphenol 323.  
 Phenyl-phenylacetylenylcarbinol 341.  
 — phenylpropyläther 252.  
 — phosphat 95.  
 — propargylalkohol 299.  
 Phenylpropyl-alkohol 250, 252, 254.  
 — mercaptan 253.  
 — nitrit 253.  
 — phenol 330, 331.  
 Phenyl-rhodanid 146.  
 — schwefelsäure 94.  
 — selenmercaptan 164.  
 Phenylsulfon-aceton 145.  
 — cyanformaldoxim 145.  
 — dibromessigsäurenitril 145.  
 — dichloressigsäurenitril 145.  
 — essigsäurenitril 147.  
 — malonsäurediäthylester 147.  
 — oximinocessigsäurenitril 145.  
 — phenyljodidchlorid 153.  
 — propionsäureamid 147.  
 — propionsäureamidoxim 147.  
 — propionsäurenitril 147.  
 — thiopropionsäureamid 147.  
 Phenylsulfoxyd-essigsäure 147.  
 — essigsäureäthylester 147.  
 — phenylsulfonmethan 145.  
 — propionsäure 147.  
 Phenyl-thioglykolsäure 146.  
 — thioglykolsäureäthylester 146.  
 — thiomilchsäure 147.  
 — thymyläther 265.  
 Phenyltolyl-äther 171, 186, 200.  
 — äthylalkohol 331.  
 — carbinol 330.  
 — diphenylcarbinol 364.  
 — naphthylcarbinol 363.  
 — sulfon 208.  
 — sulfonphenyljodoniumhydroxyd 208.  
 — tellurid 215.  
 — telluridibromid 216.  
 — tellurididichlorid 216.  
 — tellurididjodid 216.  
 — telluroxyd 216.  
 Phenyl-trimethylenglykol 449.  
 — trinitrophenyläther 129.  
 — triphenylmethyläther 350.  
 — triphenylmethylcarbinol 364.  
 — triphenylmethylsulfid 353.  
 — urethan 88.  
 Phloroglucid 546.  
 Phloroglucin 545.  
 Phloroglucin-diacetat 547.  
 — methyläther 547.  
 — triacetat 547.

Phloroglucin-tricarbonsäure-trimethylester 547.  
 — trikohlensäuretrimethylester 547.  
 — trimethyläther 547.  
 — vanillin 597.  
 Phosphorsäure-bischlorphenylesterchlorid 102.  
 — bismethoxyphenylesterchlorid 388.  
 — butylesterdiphenylester 94.  
 — chlorphenylesterdichlorid 102.  
 — diphenylester 94.  
 — diphenylesterbromid 95.  
 — diphenylesterchlorid 94.  
 — ditolyesterchlorid 173, 203.  
 — methoxyphenylesterdichlorid 388.  
 — phenylesterdibromid 95.  
 — phenylesterdichlorid 95.  
 — propylesterdiphenylester 94.  
 — tolylesterdichlorid 173, 203.  
 — triphenylester 94.  
 — trismethoxyphenylester 388.  
 — trisnitrophenylester 121.  
 — tritolyester 173, 202.  
 Phosphorsäureäthylesterbenzylester 221.  
 — bisnitrophenylester 121.  
 Phosphorsäure-benzylester 221.  
 — bismethoxyphenylester 388.  
 — bismethoxyphenylesterchlorid 388.  
 — bisnitrophenylester 121.  
 — chlorphenylesterdichlorid 99, 102.  
 — diäthylesterbenzylester 221.  
 — diäthylesternitrophenylester 121.  
 — diphenylester 95.  
 Phosphorsäurediphenylesteräthylamid 95.  
 — amid 95.  
 — chlorid 95.  
 — hydrazid 96.  
 — isobutylamid 96.  
 — propylamid 95.  
 Phosphorsäure-methoxyphenylester 388.  
 — methoxyphenylesterdichlorid 388.  
 — nitrophenylester 121.  
 — phenylester 95.  
 — phenylesteramid 95.

Phosphorsäurephenylesterdichlorid 95.  
 — hydrazid 96.  
 — naphthylester 314.  
 — naphthylesteramid 314.  
 — naphthylesterchlorid 314.  
 Phosphorsäure-trinaphthylester 308.  
 — triphenylester 95.  
 — trischloronaphthylester 315.  
 — trischlorphenylester 102.  
 — trisdichlormethylphenylester 174.  
 — trisdichlormethylphenylesterdichlorid 175.  
 — trisdinitrophenylester 127.  
 — trisnitrophenylester 121.  
 — tritolyester 173, 203.  
 Phthalaalkoholdiäthyläther 444.  
 Phytin 591.  
 Phytinsäure 590.  
 Picylencarbinol 362.  
 Pikrate 134.  
 Pikrinsäure 129; additionelle Verbindungen 132; Salze 134.  
 Pikrinsäure-äthyläther 140.  
 — dinitrophenyläther 141.  
 — methyläther 140.  
 — nitrophenyläther 140.  
 — trinitrophenyläther 141.  
 Pikryl- s. a. Trinitrophenyl.  
 Pikryl-acetat 141.  
 — äthylphenylsulfid 235.  
 Pinen, Alkohol  $C_{11}H_{18}O$  aus — 64.  
 Pinenhydrat 45.  
 Pinit 587.  
 Pinolhydrat 377.  
 Prehnitenol 268.  
 Propandisulfonsäure-diphenylester 94.  
 — ditolyester 202.  
 Propenyl-anisol 280.  
 — brenzcatechin, tetramolekulares 458.  
 — cyclohexanol 36.  
 — cyclohexylcarbinol 38.  
 — naphthylcarbinol 330.  
 — phenol 279, 280; polymeres 280.  
 Propionsäure-benzylester 220.  
 — menthylester 22.  
 — nitrobenzylester 223.  
 — tolyester 201.  
 Propyl-acetessigsäurementhylester 26.  
 — allyltolylcarbinol 297.  
 — aminoessigsäurementhylester 27.  
 — benzhydryläther 326.  
 — benzyläther 219.  
 — borneol 58.  
 — brenzcatechin 447.

Propyl-cyclopropylcarbinol 12.  
 — diphenylphosphit 94.  
 Propylenglykol-chlorphenyläther 101.  
 — naphthyläther 307, 313.  
 — nitrophenyläther 119.  
 — phenyläther 85.  
 — tolyläther 186.  
 — tribromphenyläther 108.  
 Propyl-hydrochinon 447.  
 — menthanol 34.  
 — pentabromphenyläther 108.  
 — phenol 248, 249.  
 — phenyläther 81.  
 — phenylcarbinol 257.  
 — resorcin 447, 448.  
 Pseudo-cedrol 67.  
 — cumenol 255.  
 Pseudocumylsulfon-dibromessigsäurenitril 255.  
 — dichloressigsäurenitril 255.  
 Pseudo-cumylthioglykolsäure 255.  
 — inosit 592.  
 Pulegenalkohol 44.  
 Pulegol 42.  
 Pulegomenthol 29.  
 Purpurogallin 538.  
 Purpurogallin-tetramethyläther 538.  
 — trimethyläther 538.  
 Purpurogallon 538.  
 Pyrazolindimethylenpikrylacetat 141.  
 Pyrogallochinon 538.  
 Pyrogallol 535.  
 Pyrogallol-benzin 539.  
 — diäthyläther 540.  
 — dimethyläther 540.  
 — dimethylätherallyläther 540.  
 — methyläther 539.  
 — triacetat 540.  
 — trimethyläther 540.  
 Pyrogallussäure 535.  
 Pyroguajacin 483.  
 Pyroguajacin-acetat 483.  
 — methyläther 483.

## Q.

Quebrachit 587.  
 Quercin 592.  
 Quercinit 592.  
 Quercit 584.

## R.

Resorcin 398.  
 Resorcin-acetat 402.  
 — äthyläther 402.  
 — bischloracetat 402.

Resorcin-blau 399.  
 — carbonsäureäthylester 402.  
 — diacetat 402.  
 — diäthyläther 402.  
 — dicarbonsäurediäthylester 403.  
 — dikohlensäurediäthylester 403.  
 — dimethyläther 402.  
 — kohlensäureäthylester 402.  
 — methyläther 401.  
 — methylätherpropionsäure 403.  
 Retenhydrochinon 508.  
 Rhodan- s. a. Thiocysansäure.  
 Rhodan-benzol 146.  
 — phenol 421.  
 Rohsantalol 275.  
 Rufol 504.

## S.

Sabinenalkohol 37.  
 Sabinol 62.  
 Salicylalkohol 439.  
 Saligenin 439.  
 Salireton 439.  
 Salpetersäure-dichlormethylchinitrol 174.  
 — dichlornitromethylchinitrol 174.  
 — tetrachlormethylchinitrol 175.  
 — tribromdimethylchinitrol 246.  
 — tribrommethylchinitrol 177.  
 — trichlormethylchinitrol 175.  
 — trinitrophenyläthylester 239.  
 Salpetrigsäure-phenylbutylester 258.  
 — phenylpropylester 253.  
 Santalol 275; Älkohol  $C_{15}H_{28}O$  aus — 59.  
 Santenhydrat 37.  
 Santenol 37.  
 Santenolglucuronsäure 37.  
 Sarkosindithiocarbonsäurebenzylester 229.  
 Schleimsäurebisnitrobenzylester 224.  
 Schwefelsäure-bornylester 51.  
 — menthylester 28.  
 — naphthylester 308.  
 — phenylester 94.  
 Schwefligsäure-bischlorphenylester 102.  
 — bisnitrophenylester 121.  
 — bistrichlorphenylester 108.  
 — bistrichlorphenylester 104.  
 — dibenzylester 221.  
 — dimenthylester 28.

Schwefligsäure-dinaphthylester 307, 314.  
 — diphenylester 93.  
 — dithymylester 266.  
 — ditolyester 172, 187, 202.  
 Scyllit 592.  
 Scyllitchlorhydrin 584.  
 Sebacinsäurebisnitrobenzylester 224.  
 Selenophenol 164.  
 Selenophosphorsäure-bischlorphenylesterchlorid 102.  
 — diphenylesteramid 97.  
 — diphenylesterbromid 97.  
 — diphenylesterchlorid 97.  
 — diphenylesterhydrazid 97.  
 — ditolyesterchlorid 173, 203.  
 — ditolyesterhydrazid 173, 203.  
 — triphenylester 97.  
 — trischlorphenylester 102.  
 — tritolyester 173, 203.  
 Selenoschwefelsäurenitrobenzylester 233.  
 Selinenol 67.  
 Semicarbaziddithiocarbonsäurebenzylester 229.  
 — nitrobenzylester 231.  
 Sesquicamphenol 68.  
 Sesquiterpenalkohole 66, 274.  
 Silve-glycerin 534.  
 — terpin 373.  
 — terpineol 40.  
 Sobrerol 377.  
 Stearinsäurebenzylester 221.  
 — menthylester 23.  
 Steinkohle, Oxy-Verbindungen aus — 248, 257, 268, 271.  
 Styphninsäure 405.  
 Styrolenalkohol 444.  
 Styrylacetat 279.  
 Sulfhydryl- s. Mercapto-.

## T.

Tanacetylalkohol 45.  
 Tellurophenol 165.  
 Terasantalol 63.  
 Terpin 373, 374.  
 Terpinenol 40.  
 Terpinenterpin 373.  
 Terpineol 41, 42.  
 Terpineol-dibromid 30.  
 — nitrosochlorid 41.  
 — ozonid 41.  
 Terpinhydrat 374.  
 Terpinylacetat 42.  
 Tetraacetoxy- s. a. Tetraoxy-.  
 Tetraacetoxy-cymol 572.  
 — hexylpropenylbenzol 572.  
 — methylanthracen 580.  
 — naphthalin 572.  
 Tetraacetyl-bornylglucosid 49.  
 — emodinol 580.

Tetraacetyl-norguajacharsäure 579.  
 — purpurogallin 538.  
 Tetraallylcyclohexanol 299.  
 Tetrabornylorthosilicat 50.  
 Tetrabromacetoxy-äthylbenzol 234.  
 — bromacetoxyethylphenylpropan 451.  
 — dibromacetoxyphenylbutan 450.  
 Tetrabrom-brenzcatechinmethyläther 390.  
 — bromacetoxyethylphenylpropylen 289.  
 — brommethoxyethylphenylpropylen 289.  
 Tetrabrombromoxymethylphenylpropan 261.  
 — propylen 289.  
 Tetrabromdiacetoxy-äthylbenzol 442.  
 — bismethylmercaptodibenzyl 576.  
 Tetrabromdibromacetoxy-methylphenylpropylen 290.  
 — phenylpropan 253.  
 Tetrabromdibrom-methoxyphenylpropylen 285.  
 — oxymethylphenylpropylen 290.  
 Tetrabromdibromoxyphenylbutan 258.  
 — propan 253.  
 — propylen 285.  
 Tetrabrom-dicyclohexyläther 6.  
 — dimethoxydiacetoxybismethylmercaptodibenzyl 594.  
 — dimethyldiphenyläther 191, 204.  
 — dimethyldiphenyldisulfid 213.  
 — dinitrodioxydibenzyl 490.  
 Tetrabromdioxy-bismethylmercaptodibenzyl 575; Tetrabromid 576.  
 — bismethylmercaptostilben 577.  
 — bismethylsulfoxyddibenzyl 576.  
 — dimethoxybismethylmercaptodibenzyl 593.  
 — dimethyldiphenyldisulfid 436.  
 — dimethyldiphenylsulfon 430.  
 — diphenyl 486.  
 Tetrabrom-diphenyläther 106.  
 — ditolyäther 191, 204.  
 — guajacol 390.  
 — hexaacetoxydiphenyl 593.  
 — hexaoxydiphenyl 593.

- Tetrabromkresol 177, 191, 205.  
 Tetrabrommethoxy-brom-acetoxymethylphenylpropan 451.  
 — bromoxymethylphenylpropan 451.  
 Tetrabromoxy-acetoxyläthylbenzol 442.  
 — äthylbenzol 234.  
 — bromoxymethylphenylpropan 451.  
 — diphenylbenzylhexan 357.  
 — methoxyläthylbenzol 442.  
 — methylhydrinden 292.  
 — toluol 177, 191, 205.  
 Tetrabromtetraacetoxymethylmercaptodibenzyl 594.  
 Tetrachlor-acetoxyltoluol 176, 190.  
 — benzhydrol 327.  
 — bromzinakon 523.  
 — bismethoxyphenylamylen 502.  
 — breznicatechin 389.  
 — bromphenol 106.  
 — bromphenylacetat 106.  
 — hydrochinon 417.  
 — jodphenol 110.  
 — jodphenylacetat 110.  
 — kresol 175, 189.  
 Tetrachlormethoxy-styrol 278.  
 — toluol 176.  
 — vinylbenzol 278.  
 Tetrachlor-methylphenylacetat 176, 190.  
 — oxyphenyltrichlordioxyphenyläther 542.  
 — oxytoluol 175, 189.  
 — trimethylcyclohexadienol 60.  
 Tetradeacyl-brenznatechin 455.  
 — hydrochinondimethyläther 455.  
 — phenetol 276.  
 — phenol 276.  
 — veratrol 455.  
 Tetrahydro-betulol 59.  
 — carveol 19.  
 — elemol 35.  
 — eucarveol 18.  
 — isocampher 31.  
 — jonol 34.  
 — lapacholzäacetat 559.  
 — naphthol 290, 291, 292.  
 — phenol 35.  
 Tetraiod-hydrochinon 417.  
 — hydrochinondiacetat 418.  
 Tetrakischlorphenyl-äthylenglykol 523.  
 — mercaptomethan 150.  
 Tetrakisdichlorphenyläthylenglykol 523.  
 Tetrakis-dimethoxyphenyläthan 597.  
 — dimethylphenyläthylenglykol 526.  
 Tetrakis-methoxyphenyl-äthylenglykol 583.  
 — äthylenglykol 596.  
 — butadien 584.  
 — butan 583.  
 — butin 584.  
 Tetrakis-methylmercaptobenzenzol 571.  
 — nitrophenylmercaptoläthan 155.  
 — phenylmercaptomethan 146.  
 — tclylmercaptomethan 211.  
 Tetramethoxy-s.a. Tetraoxy-Tetramethoxy-anthracen 579.  
 — benzhydrol 585.  
 — dihydroanthracen 577.  
 — diphenyl 573; s. a. Di-resorcil, Äther.  
 — diphenylmethan 575.  
 — diphenylsulfoxyd 544.  
 — methylphenanthren 580.  
 — phenanthren 579.  
 — stilben 577.  
 — triphenylcarbinol 587.  
 — triphenylmethan 581.  
 — vinylphenanthren 581.  
 Tetramethyl-äthylbicycloheptanol 58.  
 — benzhydrol 332.  
 — benzpinakon 526.  
 — bicycloheptanol 55, 56.  
 — cycloheptadienol 63.  
 — cyclohexanol 30.  
 — cyclopentanol 17.  
 — diäthylcyclobutandiol 376.  
 — diphenyldisulfoxyd 247.  
 — oxyäthylcyclopentan 33.  
 — phenol 268.  
 Tetranitro-anisol 142.  
 — dimethoxydiphenyl 485.  
 — dimethyldiphenyläther 180, 194, 207.  
 — dioxybenzerythren 521, 522.  
 — dioxydiphenyl 485, 486.  
 Tetranitrodiphenyl-äther 126, 140.  
 — diselenid 165.  
 — disulfid 163.  
 — selenid 165.  
 — sulfid 163.  
 Tetranitro-diresorcintetra-methyläther 574.  
 — dirhodanbenzerythren 522.  
 — ditolyläther 180, 194, 207.  
 — hydrochinondiisobutyläther 419.  
 — phenetol 142.  
 — phenol 141.  
 Tetranitro-tetramethoxydiphenylmethan 575.  
 — trimethyldiphenylsulfid 256.  
 Tetraoxy-anthracen 579.  
 — benzhydrol 585.  
 — benzol 570.  
 — butylbenzol 572.  
 — cymol 572.  
 — diäthylidihydroanthracen 579.  
 — dibenzyl, Dimethyläther 576.  
 — dinaphthylsulfid 558.  
 — diphenyl 573.  
 — diphenylmethan 575.  
 — methylanthracen, Tetraacetat 580.  
 — methylisopropylbenzol 572.  
 — naphthalin 573.  
 Tetraoxy-Verbindungen  
 $C_nH_{2n}O_4$  568.  
 —  $C_nH_{2n-6}O_4$  570.  
 —  $C_nH_{2n-8}O_4$  572.  
 —  $C_nH_{2n-12}O_4$  572.  
 —  $C_nH_{2n-14}O_4$  573.  
 —  $C_nH_{2n-16}O_4$  577.  
 —  $C_nH_{2n-18}O_4$  579.  
 —  $C_nH_{2n-20}O_4$  581.  
 —  $C_nH_{2n-22}O_4$  581.  
 —  $C_nH_{2n-30}O_4$  583.  
 —  $C_nH_{2n-32}O_4$  583.  
 —  $C_nH_{2n-34}O_4$  584.  
 Tetraphenyl-äthylalkohol 364.  
 — äthylenglykol 522.  
 — äthylenglykoldiphenyläther 522.  
 — allylalkohol 365.  
 — propylalkohol 364.  
 — trimethylenglykol 524.  
 — xylenglykol 530, 531.  
 Tetrapropylcyclohexanol 35.  
 Tetrathioorthokohlensäurephenylestertrischlorphenylester 150.  
 — tetrakischlorphenylester 150.  
 — tetraphenylester 146.  
 — tetratolyester 211.  
 — trischlorphenylestertolylester 211.  
 Tetratolyläthylenglykol 526.  
 Thebaolacetat 563.  
 Thio-anisol 143.  
 — benzhydrol 327.  
 — carbamidäurephenylester 146.  
 — cyansäure-s. a. Rhodan.  
 Thiocyanäure-benzylester 228.  
 — dinitrobenzylester 232.  
 — nitrobenzylester 231.  
 Thioessigsäureäthylphenylester 235.

- Thio-essigsäuretriphenyl-methylester** 353.  
 — **formhydroxamsäurebenzylester** 228.  
 — **hydrochinon** 419.  
**Thiohydrochinon-carbonsäureäthylester** 421.  
 — **diacetat** 421.  
 — **methyläther** 419.  
**Thiokohlensäureäthylester-phenylester-allylimid** 89.  
 — **imid** 146.  
**Thiokohlensäure-diphenylester** 89.  
 — **isobutylesterphenylesterimid** 146.  
 — **phenylesterallylamid** 89.  
 — **phenylesteramid** 146.  
**Thio-kresol** 207.  
 — **kresolmethyläther** 207.  
 — **naphthol** 309, 316.  
**Thionkohlensäurediphenylester** 89.  
**Thiooxalsäure-tolyester** 210.  
 — **tolyesterchlorid** 210.  
**Thio-phenetol** 143.  
 — **phenol** 142.  
**Thiophosphorsäure-bischlorphenylesteramid** 102.  
 — **bischlorphenylesterchlorid** 102.  
 — **chlorphenylesterdichlorid** 102.  
 — **diphenylester** 96.  
**Thiophosphorsäurediphenylester-amid** 97.  
 — **bromid** 96.  
 — **chlorid** 96.  
 — **hydrazid** 97.  
**Thiophosphorsäureditolylester-chlorid** 173, 203.  
 — **hydrazid** 203.  
**Thiophosphorsäurephenylester-amid** 96.  
 — **diamid** 97.  
 — **dibromid** 96.  
 — **dichlorid** 96.  
**Thiophosphorsäure-tolyesterdichlorid** 173, 203.  
 — **triphenylester** 96.  
 — **trischlorphenylester** 102.  
 — **tritolyester** 173, 203.  
**Thioresorcin** 406, 408.  
**Thioresorcin-carbonsäureäthylester** 407.  
 — **methyläther** 406.  
 — **methyläthercarbonsäureäthylester** 407.  
**Thioschwefelsäure-benzylester** 230.  
 — **nitrobenzylester** 231.  
**Thioxilenol** 242, 244, 247.  
**Thujamenthol** 31.  
**Thujylalkohol** 45.  
**Thymohydrochinon** 452.  
**Thymol** 263.  
**Thymol-äthyläther** 265.  
 — **methyläther** 264.  
**Thymomenthol** 28, 29.  
**Thymoxyessigsäure** 265.  
**Tiglinsäurephenäthylester** 238.  
**Tolubenzyl-acetat** 248.  
 — **alkohol** 248.  
**Toluhydrochinon** 428.  
**Toluhydrochinon-acetat** 429.  
 — **diacetat** 429.  
**Toluolsulfonyl-s. Tolylsulfon-**  
**Tolulylenhydrat** 329.  
**Tolyl-acetat** 172, 187, 201.  
 — **ätherglykolsäure** 172, 201.  
 — **äthylalkohol** 254, 255.  
 — **äthylenglykoldiäthyläther** 450.  
 — **anthrylcarbinol, Acetat** 361.  
**Tolylbenzyl-sulfid** 225.  
 — **sulfiddibromid** 225.  
 — **sulfiddichlorid** 225.  
 — **sulfiddijodid** 225.  
 — **sulfoxyd** 225.  
**Tolyl-carbinol** 248.  
 — **carvacryläther** 262.  
 — **chloracetylsulfid** 210.  
 — **dinaphthofluorenol** 366.  
 — **dinaphthylcarbinol** 366.  
 — **isothioharnstoff** 210.  
 — **mercaptan** 207.  
**Tolylmercapto-essigsäure** 211.  
 — **stvol** 279.  
 — **tolylsulfoxydäthan** 209.  
 — **vinylbenzol** 279.  
**Tolyl-nitrobenzyläther** 223.  
 — **propionat** 201.  
 — **propylalkohol** 260.  
**Tolylsulfon-aceton** 210.  
 — **dibromessigsäurenitril** 210.  
 — **dichloressigsäurenitril** 210.  
 — **phenyljodidchlorid** 208.  
 — **propionsäureamid** 212.  
 — **propionsäureamidoxim** 212.  
 — **propionsäurenitril** 212.  
 — **thiopropionsäureamid** 212.  
**Tolyl-sulfoxyd-tolylsulfon-äthan** 209.  
 — **thioglykolsäure** 211.  
 — **triphenylmethylsulfon** 353.  
**Triacetoxys. a. Trioxy-**  
**Triacetoxychrysen** 567.  
 — **dimethylbenzol** 553.  
 — **toluol** 549.  
 — **trimethylbenzol** 554.  
**Triacetylchrysophanhydranthron** 563.  
 — **emodinolmethyläther** 580.  
**Triäthoxychrysen** 567.  
 — **triphenylsulfoniumhydr-oxyd** 420.  
**Triäthylxylenglykol** 454.  
**Triallylphenol** 322.  
**Tribenzyl-carbinol** 356.  
 — **selenoniumhydroxyd** 233.  
 — **sulfoniumhydroxyd** 226.  
**Tribrenzcatechinarsensäure** 381.  
**Tribromacetoxy-dibromacetoxyphenylbutan** 450.  
 — **dimethylbenzol** 239, 242.  
 — **styrol** 277.  
 — **toluol** 177.  
 — **vinylbenzol** 277.  
**Tribromäthoxy-naphthalin** 315.  
 — **triphenylmethan** 352.  
**Tribrom-anisol** 108.  
 — **bisäthoxyphenyläthan** 491.  
 — **bisätranitroäthoxyphenyläthan** 492.  
 — **brenzcatechinmethyläther** 390.  
 — **bromacetoxy-methylphenylpropylen** 289.  
 — **bromoxymethylphenylpropylen** 288.  
 — **chlorphenylsulfonaceton** 149.  
 — **cyclohexantrioltriacetat** 534.  
 — **diaetoxyäthylbenzol** 442.  
**Tribromdibromacetoxyphenyl-propan** 253.  
 — **propylen** 284.  
**Tribromdibrom-methoxymethylphenylpropylen** 290.  
 — **oxymethylphenylpropylen** 290.  
 — **oxyphenylpropan** 253.  
 — **oxyphenylpropylen** 284, 285.  
**Tribromdimethoxyäthylbenzol** 442.  
**Tribromdimethyl-chinitrol** 245.  
 — **chinol** 246.  
 — **phenylacetat** 239, 242.  
**Tribromdioxy-naphthalin** 474.  
 — **toluol** 428.  
**Tribrom-guajacol** 390.  
 — **kresol** 176, 177, 191, 204, 205.  
 — **kresorcin** 428.  
 — **mesitol** 256.  
 — **methoxystyrol** 277.  
 — **methoxyvinylbenzol** 277.  
 — **methylphenylacetat** 177.  
**Tribromnitro-dioxydiphenyl** 486.  
 — **kresol** 180, 206.  
 — **oxytoluol** 180, 206.  
 — **phenol** 124.



- Tribromoxy-dimethylbenzol** 239, 240, 242, 245, 248.  
 — methoxyäthylbenzol 442.  
 — methoxypropylbenzol 447.  
 — methylmercaptotoluol 436.  
 — styrol 277.  
 — toluol 176, 177, 191, 204, 205.  
 — trimethylbenzol 256.  
 — vinylbenzol 277.  
**Tribrom-phenol** 107.  
 — phenylacetat 108.  
 — phloroglucin 547.  
 — pyrogallol 540.  
 — resorcin 403.  
**Tribromresorcin-dimethyl-äther** 403.  
 — methyläther 403.  
 — methylätheräthyläther 403.  
**Tribromtetrabromoxyphenyl-butan** 258.  
 — propan 254.  
**Tribromtribromoxyphenyl-butan** 258.  
 — propan 253.  
**Tribromxylenol** 239, 240, 242, 245, 248.  
**Trichloracetoxy-methyläthylbenzol** 254.  
 — phenyljodidchlorid 110.  
 — toluol 175, 189.  
**Trichlorbis-äthoxyphenyl-äthan** 491.  
 — methoxyphenyläthan 491.  
 — methylmercaptodimethylbenzol 445.  
 — oxyphenyläthan 491.  
**Trichlorbistetranitro-äthoxyphenyläthan** 492.  
 — methoxyphenyläthan 491.  
**Trichlor-brenzcatechin** 389.  
 — bromphenol 106.  
 — bromphenylacetat 106.  
 — carvacrol 263.  
 — chlorphenylsulfonaceton 149.  
 — dimethoxytoluol 432; s. a. Trichlordioxytoluol.  
 — dioxybenzalchlorid 429.  
 — dioxytoluol 427.  
 — essigsäurementhylester 21.  
 — jodosophenylacetat 110.  
 — jodphenol 110.  
 — jodphenylacetat 110.  
 — kresol 175, 189, 204.  
**Trichlormethoxy-bismethoxyphenylamylen** 562.  
 — toluol 189.  
**Trichlormethyl-brommethylphenylsulfid** 213.  
 — jodmethylphenylsulfid 182.  
 — jodosophenylsulfid 153.  
 — jodphenylsulfid 153.  
**Trichlormethyl-mercapto-methylphenyljodidchlorid** 182.  
 — mercaptophenyljodidchlorid 153.  
 — nitrophenylsulfid 160.  
 — phenylacetat 175, 189.  
 — phenylcarbinol 237.  
 — phenylcarbonat 88.  
 — tolylcarbinol 254, 255.  
 — tolylsulfid 210.  
**Trichloroxy-äthylbenzol** 237.  
 — äthylcarbaminsäurebornyl-ester 51.  
 — bismethoxyphenylamylen 562.  
 — butylbenzol 257.  
 — cymol 263.  
 — methyläthylbenzol 254, 255.  
 — methylisopropylbenzol 263.  
 — phenylbutin 300.  
 — phenylhexin 301.  
 — toluol 175, 189, 204.  
**Trichlor-phenetol** 104.  
 — phenol 103.  
 — phenoxydimethylamino-äthan 104.  
 — phenyläthylalkohol 237.  
 — phloroglucindimethyläther 547.  
 — tetramethylcyclohexadienol 62.  
 — thymol 267.  
 — trimethylcyclohexadienol 60.  
**Tricyclobetulol** 275.  
**Trifluor-kresol** 187.  
 — oxytoluol 187.  
**Triglykolamidsäuretrimenthylester** 28.  
**Trijod-kresol** 191.  
 — oxytoluol 191.  
 — phenetol 112.  
 — phenol 112.  
 — phenylacetat 112.  
 — triphenylmethylpolysulfat 352.  
**Trimercapto-benzol** 548.  
 — toluol 549.  
**Trimesityltelluroniumhydroxyd** 257.  
**Trimethoxy- s. a. Trioxy-Trimethoxy-äthylbenzol** 552.  
 — allylbenzol 556.  
 — benzol 540, 542, 547.  
 — benzylstilben 567.  
 — dimethoxybenzylinden 586.  
 — isopropenylbenzol 556.  
 — phenanthren 562, 563.  
 — Trimethoxyphenyl-amylen 556.  
**Trimethoxyphenyl-dibenzylcarbinol** 583.  
 — heptylen 556.  
 — propylen 556.  
**Trimethoxy-propenylbenzol** 555, 556.  
 — toluol 549.  
 — triphenylcarbinol 581, 582.  
 — triphenylchlormethan 564.  
 — triphenylmethan 564.  
 — vinylphenanthren 564.  
**Trimethyl-acetylenicyclohexenol** 270.  
 — äthylbicycloheptanol 57.  
 — allylbicycloheptanol 65.  
 — benzylalkohol 268.  
 — bicycloheptanol 45, 47, 53, 54.  
 — bicycloheptenol 62.  
 — cycloheptandiol 373.  
 — cycloheptanol 18.  
 — cycloheptenol 38.  
 — cyclohexadienol 60.  
 — cyclohexandiol 372.  
 — cyclohexanol 16, 17.  
 — cyclohexenol 36.  
 — cyclopentanol 14.  
 — diäthylbicycloheptanol 58.  
 — diallylbicycloheptanol 276.  
 — dibenzylbicycloheptanol 346.  
**Trimethyldioxy-isopropylcyclohexandiol** 569.  
 — propylbicycloheptanol 535.  
**Trimethylen-bismethyl-xanthogenat** 25.  
 — glykolphenyläther 85.  
 — pikrylacetat 141.  
**Trimethyl-isopropylcyclohexanol** 33.  
 — methylenbicyclohexanol 63.  
 — naphthylbicycloheptanol 338.  
**Trimethyloxy-äthylcyclohexen** 55.  
 — butylcyclohexan 34.  
 — methoxyphenoxypropylammoniumhydroxyd 388.  
 — methylocyclohexen 43.  
 — naphthoxypropylammoniumhydroxyd 314.  
**Trimethylphenol** 255, 256.  
**Trimethylphenoxy-amylammoniumhydroxyd** 92.  
 — butylammoniumhydroxyd 92.  
 — propylammoniumhydroxyd 91.  
**Trimethylphenyl-äthylenglykol** 453.  
 — bicycloheptanol 303.  
 — Trimethylphloroglucin 554.

Trimethylpropylbicycloheptanol 58.  
 Trinaphthyl-carbinol 368.  
 — phosphat 308.  
 Trinitro-acetoxyäthylbenzol 239.  
 — äthoxytoluol 195.  
 — anisol 129, 140, 141.  
 — benzylalkohol 224.  
 — bismethoxystyrylbenzol 520.  
 Trinitrobrenzcatechin-diäthyläther 395.  
 — dimethyläther 395, 396.  
 — methyläther 395.  
 Trinitrodimethoxy-diphenylsulfid 543.  
 — naphthalin 483.  
 — toluol 428, 433.  
 Trinitro-diphenyläther 126, 129.  
 — guajacol 395.  
 — hydrochinondiisobutyläther 419.  
 — kresol 194.  
 — methoxystilben 336.  
 — methoxytoluol 181, 195.  
 — naphthol 309.  
 Trinitrooxy-äthylbenzol 239.  
 — methoxyäthylbenzol 443.  
 — methoxytoluol 433.  
 — naphthalin 309.  
 — toluol 194.  
 — trimethylstyrol 293.  
 — triphenylmethan 352.  
 Trinitro-phenäthylacetat 239.  
 — phenetol 140.  
 — phenol 129.  
 — phenoläthyläther 140.  
 — phenyl- s. a. Pikryl-  
 Trinitrophenyl-äthylalkohol 239.  
 — äthylphenylsulfid 235.  
 — trinitrophenyläther 141.  
 Trinitro-pyrogalloltrimethyläther 541.  
 — resorcin 405.  
 — resorcin dimethyläther 406.  
 — resorcinmethyläther 406.  
 — triphenylcarbinol 352.  
 — veratrol 395, 396.  
 Trioxy-äthylbenzol 552.  
 — anthracen, Triacetat 562.  
 — anthranol 579.  
 — benzol 535, 541, 545.  
 — diäthylbenzol 554.  
 — dibenzylpropan 560.  
 — dicyclohexyl 535.  
 — dihydroanthracen 561.  
 Trioxydimethylbenzol 553.  
 — diphenyl 559.  
 — diphenylbutan 561.  
 — phenylpentan 555.  
 Trioxydiphenylbutan 560.

Trioxy-diphenylmethan 559.  
 — diphenylpropan 560.  
 — ditolylpropan 561.  
 — isoamyl-naphthalin, Triacetat 559.  
 — mercaptotriphenylmethan 581.  
 — meesitylen 554.  
 — methoxydiphenylmethan 575.  
 Trioxymethyl-anthracen, Triacetat 563.  
 — diphenylhexan 561.  
 — tolylhexan 555.  
 Trioxy-naphthalin 558.  
 — phenylbenzylbutan 560.  
 — phenyltolylbutan 561.  
 — toluol 548, 549.  
 — tolylheptan 555.  
 — tolylhexan 554.  
 — trimethylbenzol 554.  
 — triphenylmethan 564, 565, 566.  
 Trioxy-Verbindungen  
 $C_nH_{2n}O_3$  533.  
 —  $C_nH_{2n-2}O_3$  535.  
 —  $C_nH_{2n-6}O_3$  535.  
 —  $C_nH_{2n-8}O_3$  555.  
 —  $C_nH_{2n-12}O_3$  557.  
 —  $C_nH_{2n-14}O_3$  559.  
 —  $C_nH_{2n-16}O_3$  561.  
 —  $C_nH_{2n-18}O_3$  562.  
 —  $C_nH_{2n-20}O_3$  564.  
 —  $C_nH_{2n-22}O_3$  564.  
 —  $C_nH_{2n-24}O_3$  567.  
 —  $C_nH_{2n-28}O_3$  568.  
 —  $C_nH_{2n-30}O_3$  568.  
 Trioxyvinylphenanthren, Trimethyläther 564.  
 Triphenyl-äthylalkohol 354.  
 — äthylenglykol 513.  
 — benzyläthylenglykol 524.  
 — butylalkohol 356.  
 — carbinol 349.  
 — dioxyphenylmethan 522.  
 Triphenylmethansulfensäure-methylester 353.  
 — phenylester 353.  
 Triphenylmethoxyphenylbutadien 366.  
 Triphenylmethyl-acetylsulfid 353.  
 — acetylthiohydroxylamin 354.  
 — mercaptan 352.  
 — nitrit 351.  
 — perchlorat 351.  
 — phenol 364.  
 — resorcin 522.  
 — schwefelamid 354.  
 — schwefelchlorid 353.  
 — thioacetat 353.  
 — thiohydroxylamin 354.  
 — thionitrit 354.

Triphenyl-orthoschweflige Säure 93.  
 — oxyphenylmethan 364.  
 — phosphat 95.  
 — phosphit 94.  
 — selenophosphat 97.  
 — telluroniumhydroxyd 166.  
 — thiocarbinol 352.  
 — thiophosphat 96.  
 — trimethylenglykol 516.  
 — vinylacetat 358.  
 — vinylalkohol 358.  
 Tripropylphenol 274.  
 Triacetylmercaptotoluol 550.  
 Trisäthoxyphenyl-sulfoniumhydroxyd 420.  
 — telluroniumhydroxyd 398, 425.  
 Tris-benzylmercaptomethan 228.  
 — chlornaphthylphosphat 315.  
 Trischlorphenyl-mercaptomethan 149.  
 — phosphat 102.  
 — selenophosphat 102.  
 — thiophosphat 102.  
 Tris-dimethylphenyltelluroniumhydroxyd 243, 248.  
 — dinitrophenylphosphat 127.  
 — dioxyphenylpropan 596.  
 — diphenylcarbinol 369.  
 Trismethoxyphenyl-phosphit 388.  
 — telluroniumhydroxyd 424.  
 Trismethylmercapto-benzol 544.  
 — toluol 549.  
 Trisnitrophenyl-carbinol 352.  
 — phosphat 121.  
 — phosphit 121.  
 Tris-oxyphenylpropan 567.  
 — phenylacetylenylcarbinol 365.  
 — tolylmercaptomethan 210.  
 — trimethoxyphenylmethan 598.  
 Trithiokohlensäurediphenylester 146.  
 Trithioorthoameisensäure-bischlorphenylestertolylester 210.  
 — tribenzylester 228.  
 — trinaphthylester 309.  
 — trischlorphenylester 149.  
 — tritolylester 210.  
 Trithio-phloroglucin 548.  
 — phloroglucintriessigsäure 548.  
 Trithymylorthoschweflige Säure 266.  
 Tritolylcarbinol 356.

Tritolyl-phosphat 173, 203.  
 — phosphit 173, 202.  
 — telluroniumhydroxyd 183,  
 196, 217.  
 — thiophosphat 173, 203.  
 Trityl- s. Triphenylmethyl-.

Tyrosol 443; Ester 443, 444.

## U.

Undekamethylenglykoldiphe-  
 nyläther 85.

Unterphosphorsäuredibenzyl-  
 ester 221.

## V.

Valeriansäurementhylester 22.

Vanillylalkohol 550.

Veratrol 383.

Veratryl-alkohol 550.

— chlorid 432.

Verbenol 62.

Verbindung  $(\text{CH}_3\text{ON}_2)_x$  386.

—  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x$  542.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  387.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  370.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_2$  539.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  387.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$  539.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  539.

—  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2)_x$  397.

—  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}_2)_x$  104.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_2$  539.

—  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{S}_2)_x$  411.

—  $(\text{C}_2\text{H}_5)_x$  219.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  11.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_2$  403.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$  175.

—  $\text{C}_2\text{H}_5$  13.

—  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2)_x$  441, 445.

—  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2)_x$  571.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  248.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  36.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_2$  539.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$  246.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$  222.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  257.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  141.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  387.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  147.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$  495.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  545.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  259.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  199, 259, 268,  
 452.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  63.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  54.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  377.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  31.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  376.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$  479.

—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OBr}_2$  466.

Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OBr}_2$  466.

—  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  419.

—  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{ClBr}_2$  246.

—  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{ClBr}_2$  539.

—  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$  271.

—  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$  64.

—  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$  538.

—  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$  538.

—  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$  141.

—  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$  141.

—  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  232.

—  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{S}_2$  408.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$  547.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  65.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$  54.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$  56.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  485.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$  126.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$  538.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$  452.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$  312.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$  553.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$  43.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2$  479.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$  307.

—  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$  538.

—  $(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_x$  336.

—  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$  561.

—  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$  437.

—  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$  79.

—  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$  68.

—  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  499.

—  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  387.

—  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$  481.

—  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NBr}_2$  539.

—  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$  560.

—  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$  546.

—  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$  79.

—  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  275.

—  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$  68.

—  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  67, 68.

—  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$  59.

—  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$  535.

—  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}$  560.

—  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}$  79.

—  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}$  303.

—  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$  79.

—  $(\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O})_x$  503.

—  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}$  303.

—  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$  560.

—  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$  576.

—  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$  576.

—  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  395.

—  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$  209.

—  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  395.

—  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$  509.

—  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$  545.

—  $(\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O})_x$  502.

—  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OCl}$  545.

—  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br}_2$  597.

—  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  386.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$  538.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  399, 539.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$  333.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{14}\text{Br}_{12}$  540.

Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$   
 284.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br}$  502.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_{11}$  539.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  147.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$  342.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$  504.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$  284.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$  538.

—  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Br}_2$  598.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$  519.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$  437.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$  199.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$  284.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$  199, 452.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  472, 473,  
 557.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  472, 557.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  472.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2$  199.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$  581.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}_2$  581.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$  452.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$  199.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$  199, 452.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$  284.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}_2$  452.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_2$  496.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Br}_2$  199.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$  471.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  472.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$  471.

—  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$  471.

—  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}$  326.

—  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2$  519.

—  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$  587.

—  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$  587.

—  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$  587.

—  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$  586.

—  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$  319.

—  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$  319, 519.

—  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$  204.

—  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$  199.

—  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$  320.

—  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$  320.

—  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$  401.

—  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2$  199.

—  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$  557.

—  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Br}_{14}$  539.

—  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_{11}$  539.

—  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2$  526.

—  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  471, 472.

—  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  473.

—  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{S}$  471.

—  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}$  218.

—  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2$  519.

—  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2$  555.

—  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{ON}_2$  519.

—  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , Diacetat 531.

—  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2$  530.

—  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$  529.

—  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ON}_2$  319.

—  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{ON}_2\text{Br}_2$  320.

—  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}$  527.

Verbindung  $C_{30}H_{36}O_3$   
560.

- $C_{30}H_{48}O_6$  79.
- $C_{30}H_{40}O_6Br_2$  79.
- $C_{30}H_{34}O_9Cl_3Br_{11}$  539.
- $C_{32}H_{30}O_4$  531.
- $C_{32}H_{30}O$  528.
- $C_{32}H_{32}O_8S_2$  472.
- $C_{32}H_{34}N_4S$  471.
- $C_{32}H_{34}O_7S_2$  435.
- $C_{36}H_{34}O$  503.
- $C_{38}H_{36}O$  357.
- $C_{38}H_{30}O$  532.
- $C_{40}H_{30}O$  359.
- $C_{40}H_{30}O_2$  518.

Verbindung  $C_{46}H_{30}O$  364.

- $C_{60}H_{94}O_6$  79.
- Vetivenol 274.
- Vinyl-anisol 277, 278.
- cyclohexanol 36.
- phenol 277.
- phenyläther 82.
- phenylcarbinol 283.

### W.

- Weinsäure-bisnitrobenzylester  
224.
- dibenzylester 221.

### X.

- Xanthogallol 539; Anilinderivat 539; Toluidinderivat 539.
- Xanthogallolsäure 539; Triacetylderivat 539.
- Xeroform 107.
- Xylenol 240, 241, 243, 245.
- Xylohydrochinon 446.
- Xylylen-glykol 446.
- glykoldiäthyläther 444, 447.

### Z.

- Zimtalkohol 281.
- Zingiberol 68.

## Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

### Zu Bd. I des Ergänzungswerks.

Seite 102 Zeile 9 v. u. statt: „ $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-pyridin“ lies: „ $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -äthyl-pyridin“.

### Zu Bd. II des Ergänzungswerks.

Seite 256 Zeile 16 v. u. statt: „Malonhydroxamsäureoxim  $C_3H_4O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH \cdot OH$ “ lies: „Malondihydroxamsäure  $C_3H_4O_4N_2 = HO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw. des-motrope Formen“.

### Zu Bd. III/IV des Ergänzungswerks.

Seite 186 Zeile 3 v. o. streiche: „83, 1411;“

### Zu Bd. V des Ergänzungswerks.

- Seite 4 zwischen Zeile 9 u. 8 v. u. schalte ein: „1,2-Dibrom-cyclopentan  $C_5H_8Br_2$  (S. 19).  $Kp_{15}$ : 75—76° (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] 13, 536). — Gibt beim Kochen mit  $K_2CO_3$ -Lösung oder beim Behandeln mit Silberacetat und Verseifen des entstandenen Essigsäureesters die höherschmelzende Form des Cyclopentandiols-(1.2) (MEISER, *B.* 32, 2050; G., T., *C. r.* 154, 1625; *Bl.* [4] 13, 536).“
- „ 39 Zeile 19 v. o. statt: „ein bei 59—60° schmelzendes Oxim  $C_9H_{11}ON$ “ lies: „das Oxim des 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) (W., *A.* 397, 204).“
- „ 83 „ 8 v. o. statt: „Camphenilanaldehyd“ lies: „Isocamphenilanaldehyd“.
- „ 111 „ 30 v. o. nach: „158.“ schalte ein: „Beim Erhitzen mit wäBrig-alkoholischer Natronlauge und  $Ba(OH)_2$  in einem Kupferkessel bei Gegenwart von KI auf 230—240° erhält man o-Chlorphenol und Brenzcatechin (B. & S., D. R. P. 286266).“
- „ 220 „ 28 v. o. statt: „Syst. No. 510“ lies: „Ergw. Bd. VI, S. 274“.
- „ 243 „ 8 v. u. statt: „erhitztes Thoriumoxyd“ lies: „Tonerde bei 300°“.
- „ 253 „ 16/17 v. o. streiche: „oder mit wasserfreier Oxalsäure im  $CO_2$ -Strom unter 50 mm Druck“.
- „ 253 „ 18 v. o. nach: „auf 160°“ füge ein: „oder mit wasserfreier Oxalsäure im  $CO_2$ -Strom unter 50 mm Druck“.
- „ 271 „ 8 v. o. statt: „B. 47, 3677“ lies: „B. 47, 3077“.
- „ 290 „ 25 v. o. statt: „1624) oder mit“ lies: „1624). Aus dem Diacetat des höherschmelzenden  $\alpha,\beta$ -Dioxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\beta$ -butins bei der Hydrierung in Gegenwart von“.
- „ 332 „ 14 v. o. statt: „2.5.6.7- oder 3.5.6.7-Tetramethoxy-9-methyl-phenanthren“ lies: „2.3.4.6 (oder 2.3.4.7)-Tetramethoxy-9-methyl-phenanthren“.

- Seite 332 Zeile 23 v. o. hinter „4, 220.“ füge ein: „Beim Kochen einer Lösung von 9-[ $\alpha$ -Oxy-äthyl]-fluoren in Eisessig mit konz. Salzsäure (C.)“.
- „ 336 „ 15 v. u. streiche: „346“.
- „ 337 „ 15 v. u. statt: „ $C_{17}H_{16}Br_2$  (S. 316)“ lies „ $C_{17}H_{16}Br_2$  (S. 317)“.
- „ 385 „ 23—21 v. u. der Satz: „Aus 10.10'-Dioxy-9.10.9'.10'-tetrahydro-dianthra-nyl-(9.9') ... (E., H.)“ ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeit von BARNETT, MATTHEWS (*Soc.* 123, 384) zu streichen.
- „ 415, 3. Spalte vor Zeile 19 v. u. schalte ein: „—  $C_{21}H_{14}O_3$  383.  
—  $C_{21}H_{14}O_3$  383“.

### Zu Bd. VI des Ergänzungswerks.

- Seite 13 Zeile 22 v. u. **1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(2)** wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von HALLER, CORNUBERT (*C.* r. 170, 700) als **1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(2)** erkannt.
- „ 55 „ 17 und Zeile 14 v. u. statt: „cyclohexen-(2)“ lies: „cyclohexen-(2 oder 3)“.
- „ 55 „ 16 v. u. vor „B.“ schalte ein: „oder  $H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ CH : C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ “.
- „ 55 „ 16 v. u. statt: „ $\beta$ -Cyclocitral“ lies: „Cyclocitral“.
- „ 178 „ 24 u. 25 v. o. statt: „F: 63° (S., N., *Soc.* 107, 833)“ lies: „F: 68° (SIMONSEN, *Priv.-Mitt.*)“.

# **Beilsteins Handbuch der organischen Chemie**

Vierte Auflage

Herausgegeben von der

**Deutschen Chemischen Gesellschaft**

Hauptwerk: Die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend

Bearbeitet von

**Bernhard Prager, Paul Jacobson †, Paul Schmidt und Dora Stern**

Erstes Ergänzungswerk: Die Literatur bis 1. Januar 1920 umfassend

Bearbeitet von **Friedrich Richter**

## **Gesamtübersicht:**

- Erster Band: Leitsätze für die systematische Anordnung. Acyclische Kohlenwasserstoffe. Oxy- und Oxo-Verbindungen.** XXXV, 983 Seiten. 1918. Univ. Neudruck 1926. Gebunden RM 128.—  
Ergänzungsband dazu: XIV, 492 Seiten. 1928. Gebunden RM 76.—
- Zweiter Band: Acyclische Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren.** VIII, 920 Seiten. 1920. Univ. Neudruck 1929. Gebunden RM 116.—  
Ergänzungsband dazu: X, 355 Seiten. 1929. Gebunden RM 70.—
- Dritter Band: Acyclische Oxy-Carbonsäuren und Oxo-Carbonsäuren.** X, 938 Seiten. 1921. Gebunden RM 118.—
- Vierter Band: Acyclische Sulfinsäuren und Sulfonsäuren. Acyclische Amine, Hydroxylamine, Hydrazine und weitere Verbindungen mit Stickstoff-Funktionen. Acyclische C-Phosphor-, C-Arsen-, C-Antimon-, C-Wismut-, C-Silicium-Verbindungen und metallorganische Verbindungen.** XVI, 734 Seiten. 1922. Gebunden RM 94.—  
Ergänzungsband zu Band III u. IV: XVIII, 662 Seiten. 1929. Gebunden RM 130.—
- Fünfter Band: Cycylische Kohlenwasserstoffe.** VI, 796 Seiten. 1922. Gebunden RM 100.—  
Ergänzungsband dazu: XIII, 417 Seiten. 1930. Gebunden RM 88.—
- Sechster Band: Isocyclische Oxy-Verbindungen.** X, 1285 Seiten. 1923. Gebunden RM 162.—
- Siebenter Band: Isocyclische Monooxo-Verbindungen und Polyoxo-Verbindungen.** VIII, 955 Seiten. 1925. Gebunden RM 128.—
- Achter Band: Isocyclische Oxy-Oxo-Verbindungen.** VIII, 616 Seiten. 1925. Gebunden RM 80.—
- Neunter Band: Isocyclische Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren.** XI, 1063 Seiten. 1926. Gebunden RM 160.—
- Zehnter Band: Isocyclische Oxy-Carbonsäuren und Oxo-Carbonsäuren.** XII, 1124 Seiten. 1927. Gebunden RM 164.—
- Elfter Band: Isocyclische Sulfinsäuren und Sulfonsäuren.** IX, 443 Seiten. 1928. Gebunden RM 90.—
- Zwölfter Band: Isocyclische Reihe: Monoamine.** VIII, 1436 Seiten. 1929. Gebunden RM 260.—
- Dreizehnter Band: Isocyclische Reihe: Polyamine, Oxy-Amine.** X, 903 Seiten. 1930. Gebunden RM 190.—



**System der organischen Verbindungen.** Ein Leitfaden für die Benutzung von **Beilsteins Handbuch der organischen Chemie**. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von B. Prager, D. Stern, K. Ilberg. III, 246 Seiten. 1929. Gebunden RM 24.—

---

**Emil Fischer's Gesammelte Werke.** Herausgegeben von **M. Bergmann**.

**Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine I** (1899—1906). X, 770 Seiten. 1906. Unveränderter Neudruck 1925. RM 48.—, gebunden RM 51.—

**Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine II** (1907—1919). X, 922 Seiten. 1923. RM 29.—, gebunden RM 32.—

**Untersuchungen über Dapside und Gerbstoffe** (1908—1919). VI, 541 Seiten. 1919. RM 21.80

**Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente I** (1884—1908). VIII, 912 Seiten. 1909. Unveränderter Neudruck 1925. RM 57.—, gebunden RM 60.—

**Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente II** (1908—1919). IX, 534 Seiten. 1922. RM 19.—, gebunden RM 22.—

**Untersuchungen in der Puringruppe** (1882—1906). VIII, 608 Seiten. 1907. RM 15.—

**Untersuchungen über Triphenylmethanfarbstoffe, Hydrazine und Indole.** IX, 880 Seiten. 1924. RM 39.—, gebunden RM 40.50

**Untersuchungen aus verschiedenen Gebieten.** Vorträge und Abhandlungen allgemeinen Inhalts. X, 914 Seiten. 1924. RM 40.50, gebunden RM 42.—

**Neuere Erfolge und Probleme der Chemie.** 30 Seiten. 1911. RM 0.80

**Organische Synthese und Biologie.** Zweite, unveränderte Auflage. 28 Seiten. 1912. RM 1.—

---

**Tabellen der Zucker und ihrer Derivate.** Von Ing. Chem. **Hans Vogel**, Assistent an der Universität Genf, und Dr. ès. sc. **Alfred Georg**, Assistent und Privatdozent an der Universität Genf. XI, 663 Seiten. 1931. RM 120.—, in Moleskin gebunden RM 126.—

---

**Chemie der Enzyme.** Von Professor Dr. **Hans v. Euler**, Stockholm. In drei Teilen. Dritte, nach schwedischen Vorlesungen vollständig umgearbeitete Auflage.

I. Teil: **Allgemeine Chemie der Enzyme.** Mit 50 Textfiguren und 1 Tafel. XI, 422 Seiten. 1925. RM 25.50, gebunden RM 28.—

II. Teil: **Spezielle Chemie der Enzyme.** 1. Abschnitt: Die hydrolysierenden Enzyme der Ester, Kohlenhydrate und Glukoside. Bearbeitet von H. v. Euler, K. Josephson, K. Myrbäck und K. Sjöberg. Mit 65 Textfiguren. X, 473 Seiten. 1928. RM 39.60

II. Teil: **Spezielle Chemie der Enzyme.** 2. Abschnitt: Die hydrolysierenden Enzyme der Nucleinsäuren, Amide, Peptide und Proteine. Bearbeitet von H. v. Euler und K. Myrbäck. Mit 47 Textfiguren. Autoren-Verzeichnis zum 1. und 2. Abschnitt. IX, 310 Seiten. 1927. RM 24.—

---

**Untersuchungen über Enzyme.** Von Geh. Rat Professor Dr. **Richard Willstätter** in München in Gemeinschaft mit zahlreichen Fachgelehrten. Mit 183 Abbildungen. In zwei Bänden.

Erster Band: XVI, 860 Seiten. 1928.

Zweiter Band: XI, 915 Seiten. 1928.

Beide Bände nur zusammen.

RM 124.—, gebunden RM 138.—





**Indian Agricultural Research Institute (Pusa)**  
LIBRARY, NEW DELHI-110012

This book can be issued on or before .....

Return Date	Return Date